

國立中正大學
化學暨生物化學學系

碩士論文



Theoretical Study on Noble Gas Molecules
Containing 3d Transition Metal Atoms

姓名：蔡誌曜

學號：605260048

指導教授：胡維平 博士

中華民國一百零八年一月

目錄

中文摘要.....	I
Abstract	II
第一章 Theoretical Study on Noble Gas Molecules Containing 3d Transition Metal Atoms	1
1.1 摘要.....	1
1.2 前言.....	2
1.3 計算方法.....	5
1.4 結果與討論.....	6
1.5 結論.....	25
1.6 參考文獻.....	27
第二章 Theoretical Study on Noble Gas Molecules Containing 4d Transition Metal Atoms	52
2.1 摘要.....	52
2.2 前言.....	53
2.3 計算方法.....	55
2.4 結果與討論.....	56
2.5 結論.....	73
2.6 參考文獻.....	76
第三章 適用於鈍氣分子鍵能量預測之 MC-DFT 方法.....	99
3.1 摘要.....	99

3.2	前言	100
3.3	計算方法	102
3.4	結果與討論	104
3.5	結論	114
3.6	參考文獻	117
3.7	附錄	148



中文摘要

本論文分為三章，第一章為我們藉由 FNgBNR (Ng = Ar、Kr、Xe ; R = H、CH₃、CCH、CHCH₂、F、OH) 的結構出發結合 3d 過渡金屬設計出 FNgBNM (Ng = Xe、Kr ; M = Sc ~ Zn) 鈍氣化合物，以尋找擁有較高的多重態且穩定存在的鈍氣化合物。結果顯示，FNgBNM 擁有 10 kcal/mol 以上的線性分解和彎曲能障，FNgBNM 在低溫下能穩定存在且具動力學穩定性。

在第二章中，我們將 FNgBNM 的結構中 3d 過渡金屬替換為 4d 過渡金屬設計出 FNgBNQ (Ng = Xe、Kr ; Q = Y ~ Cd)。並比較不同週期的過渡金屬對此類分子性質的影響。結果也顯示，FNgBNQ 在低溫下能穩定存在且具動力學穩定性。

第三章為我們嘗試發展適用於預測鈍氣化合物的鍵能之 MC-DFT 方法。由計算鈍氣化合物的鍵能之測試研究中，我們選擇了四種密度泛函，分別為 B3LYP、MPW1PW91、MPW1B95 和 B98 泛函，並增加鍵能準確值資料庫的鈍氣分子(由 25 個增加 39 個)。結果顯示，MPW1B95 泛函的平均絕對誤差最小，搭配單一基底 aug-cc-pVTZ 的平均絕對誤差為 1.8 kcal/mol。以 MPW1B95 泛函發展出之 MC-DFT 方法可以使平均絕對誤差再降低至 1.2 kcal/mol。

關鍵字： 鈍氣化合物、過渡金屬、多重態、MC-DFT

Abstract

In the first chapter, we tried to find the stable noble-gas compounds FNgBNM (M = 3d transition metal elements) with high spin states. We started with the stable FNgBNR (Ng = Xe, Kr, Ar ; R = H, F, CCH, OH, CHCH₂,CH₃) noble gas compounds which we had studied and replace the R groups with 3d and 4d transition metal atoms to design the new types of noble-gas compounds FNgBNM (Ng = Xe, Kr). In the first chapter, we used the 3d transition metal atoms (Sc ~ Zn). Our results showed that the linear dissociation energies and bending dissociation barriers of FNgBNM are all higher than 10 kcal/mol. We believe that the various FNgBNM molecules are stable at low temperature.

In the second chapter, We replaced the 3d transition metal atoms with the 4d transition metal atoms, and have designed the noble-gas compounds FNgBNQ (Ng = Xe, Kr ; Q = Y ~ Cd). The linear dissociation energies and bending dissociation barriers of FNgBNQ are all higher than 15 kcal/mol. We believe that FNgBNQ can also exist at low temperature.

In the third chapter, we attempted to develop the MC-DFT methods for the noble gas compounds. We increased the number of reference bond energies in the training sets to 39. Our results showed that MPW1B95 functional gives the best performance on predicting bond energies of the noble gas compounds (MUE ~ 1.8 kcal/mol) with the aug-cc-pVTZ basis set. The MUE can be further reduced to 1.2 kcal/mol by the MC-DFT scheme.

Keywords: noble gas compounds, transition metal, spin states, MC-DFT

第一章 Theoretical Study on Noble Gas Molecules Containing 3d Transition Metal Atoms

1.1 摘要

我們預期可結合 FNgBNR 鈍氣分子的架構與 3d 過渡金屬的電子結構特性，設計出 FNgBNM (Ng = Xe、Kr ; M = Sc ~ Zn 3d 過渡金屬) 鈍氣化合物，希望藉由鍵結上過渡金屬能使鈍氣化合物擁有較多種的多重態。

理論計算結果顯示，FNgBNM 擁有多種多重態，FXeBNM 和 FKrBNM 最低能量的多重態之線性分解能量分別大概為 40 和 10 kcal/mol 以上，並且大部分的彎曲分解能障分別為 28 和 10 kcal/mol 以上。我們預測 FNgBNM 能穩定存在且大部分擁有動力學穩定性。

1.2 前言

在過去二十年間，許多含鈍氣的化合物已經被發現，多數的通式為 HNgY 類型的中性化合物， Ng 為鈍氣原子， Y 則是帶陰電性的原子或基團，例如： HNgCl ($\text{Ng} = \text{Xe}, \text{Kr}$)¹。鈍氣化合物能穩定存在幾乎都為單重態，實驗也曾觀測到不為單重態的鈍氣化合物，例如：多重態為二重態的 HXeO^2 ，而較高多重態的不穩定結構都會很快的分解。

隨著電腦的計算能力逐漸增強，科學家可利用理論方法預測化合物的可能結構和性質。有些曾經被預測的鈍氣化合物已經被合成出來，例如： $\text{HXeCCH}^{2,3}$ 和 NgBeO ($\text{Ng} = \text{Xe}, \text{Kr}, \text{Ar}$)^{4,5}，而預測它們穩定的多重態都為單重態。過去有文獻預測較高多重態的鈍氣化合物 FXeY ($\text{Y} = \text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$)^{6,7}， FXeY 擁有的多重態為單重態和三重態，最穩定的多重態為三重態，單重態 FXeY 相對於三重態的能量為高 27 kcal/mol 以上，並且線性分解和彎曲分解能障分別大概為 50 和 86 kcal/mol 以上。

我們實驗室過去也利用電腦計算理論方法研究鈍氣化學，曾預測出多種可能穩定存在的鈍氣化合物⁸⁻¹⁴。但是它們的多重態都為單重態，並且高重態的鈍氣化合物計算結果都為結構分解或不穩定。為了預測穩定且高重態的鈍氣化合物，我們嘗試在含有鈍氣的化合物中加

入過渡金屬建構高重態的化合物。

大多數過渡金屬的價殼層 d 軌域未充滿，價電子根據十八電子規則，不同於主族 s 和 p 軌域的八電子規則。過渡金屬原子因具有 d 軌域與 d 電子而造成包含過渡金屬原子的化合物都具有多種的多重態。我們過去預測的含鈍氣之化合物中，FNgBNR (Ng = Ar、Kr、Xe ; R = H、CH₃、CCH、CHCH₂、F、OH)能穩定存在，並且 R 能更換鍵結不同元素或基團¹⁴。其中 FArBNR 為除了 HArF 外最有可能穩定存在的中性分子，其他過去研究的含 Ar 原子的中性化合物大多數會結構分解^{16,17,18}或是線性分解只有 10 kcal/mol 以下預估無法穩定存在^{18,19,20}。結合 FNgBNR 鈍氣分子的架構與 3d 過渡金屬的 3d 電子的特性，我們建構 FNgBNM (Ng = Kr、Xe ; M = Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn)含 3d 過渡金屬的鈍氣化合物，Ng 為鈍氣 Kr、Xe，而 M 為全部的 3d 過渡金屬。預測 FNgBNM 不同過渡金屬可能的多重態，並且研究不同多重態的能量差異和穩定性。

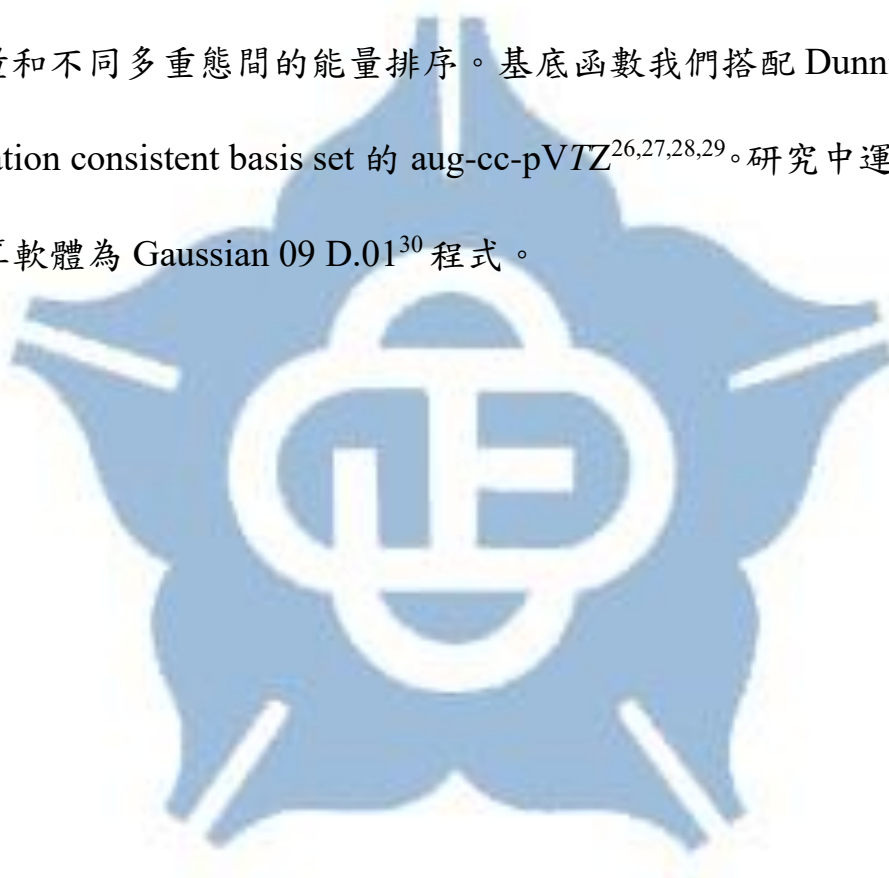
根據過去的研究，我們預測含過渡金屬的鈍氣化合物擁有兩種主要分解反應路徑，分別為分解路徑(一) FNgBNM → F + Ng + BNM 和分解路徑(二) FNgBNM → Ng + FBNM。分解路徑(一)稱為線性分解反應，用於判斷 FNgBNM 是否穩定存在。分解路徑(二)稱為彎曲分解反應，一般為大量放熱反應，我們認為分解路徑(二)存在高反應

能障使彎曲分解反應不容易進行。

我們理論方法的選擇上，藉由過去文獻使用不同理論方法計算過渡金屬化合物的原子化能之測試研究結果²¹，我們知道計算過渡金屬化合物原子化能最準確的理論方法為 density functional theory (DFT)^{22,23} 方法中的 τ -HCTHhyb²⁴ 方法， τ -HCTHhyb 方法的平均絕對誤差為 2.7 kcal/mol。過去實驗室的經驗，我們常使用 coupled-cluster (CC) method 的 CCSD(T)²⁵ 方法單點計算其它理論方法結構最佳化的結構所得到的結果做為較準確的能量，所以我們利用 τ -HCTHhyb 和 CCSD(T)方法計算不同多重態過渡金屬原子的能量排序並與實驗值的比較，測試 τ -HCTHhyb 和 CCSD(T)方法對於不同多重態過渡金屬原子的能量排序之準確度，表 1.9 為 τ -HCTHhyb 和 CCSD(T)方法計算不同多重態過渡金屬原子的能量排序並與實驗值的比較。結果顯示， τ -HCTHhyb 和 CCSD(T)方法對於不同多重態過渡金屬原子的能量差異大概為 26 和 53 kcal/mol 以下誤差較大，但是 τ -HCTHhyb 和 CCSD(T)方法對於 3d 過渡金屬原子不同多重態的能量排大致上能準確預估，所以我們使用 τ -HCTHhyb 和 CCSD(T)方法預測 FNgBNM 不同多重態的能量排序和穩定性。

1.3 計算方法

我們選擇 density functional theory (DFT)方法中的 τ -HCTHhyb 計算不同多重態的 FNgbNM 與它們的線性分解產物、彎曲分解能障和產物得並做 intrinsic reaction coordinate (IRC)計算。我們也對最佳化結構做 coupled-cluster (CC) method 的 CCSD(T)單點計算以獲得較準確的能量和不同多重態間的能量排序。基底函數我們搭配 Dunning's correlation consistent basis set 的 aug-cc-pVTZ^{26,27,28,29}。研究中運用的化學計算軟體為 Gaussian 09 D.01³⁰ 程式。



1.4 結果與討論

1.3.1 *FXeBNM* 不同多重態的相對能量

表 1.1 為 *FXeBNM* 在不同多重態的相對能量，*FXeBNM* 不同多重態的相對能量相對於 *FXeBNM* 最低能量的多重態之能量。

從表 1.1 的結果顯示，大部分 *FXeBNM* 擁有多種的多重態，例如：*FXeBNM* 擁有兩種多重態，*FXeBNM* 擁有的兩種多重態分別為單重態和三重態。不同 3d 過渡金屬 *FXeBNM* 擁有的多重態之種類中，擁有一種多重態的有 *FXeBNZn*；擁有兩種的有 *FXeBNM*、*FXeBNTi*、*FXeBNNi* 和 *FXeBNCu*；擁有三種的有 *FXeBNV*、*FXeBNCr*、*FXeBNFe* 和 *FXeBNCo*；擁有四種的有 *FXeBNMn*。除了 *FXeBNZn* 擁有的多重態只有一種，*FXeBNZn* 擁有的多重態只有二重態，其它 *FXeBNM* 擁有至少兩種以上的多重態，*FXeBNM* 擁有的多重態種類最多為 *FXeBNMn* 擁有四種多重態，*FXeBNMn* 擁有的四種多重態分別為單重態、三重態、五重態和七重態。根據元素週期表中 3d 過渡金屬排列由左到右，Sc 到 Mn 擁有的多重態種類從兩種慢慢增加到四種，之後 Mn 至 Zn 擁有的多重態種類從四種漸漸減少到一種。

不同多重態 *FXeBNM* 的相對能量中，*FXeBNM* 擁有單重態和三重態，最低能量的多重態為單重態，三重態的相對能量為 8.3 kcal/mol。*FXeBNTi* 擁有二重態和四重態，最低能量的多重態為二重態，四重

態的相對能量為 4.6 kcal/mol。FXeBNV 擁有單重態、三重態和五重態，最低能量的多重態為五重態，單重態和三重態的相對能量分別為 55.7 和 40.2 kcal/mol。FXeBNCr 擁有二重態、四重態和六重態，最低能量的多重態為六重態，二重態和四重態的相對能量分別為 108.4 和 10.8 kcal/mol。FXeBNMn 擁有單重態、三重態、五重態和七重態，最低能量的多重態為七重態，單重態、三重態和五重態的相對能量分別為 121.5、96.6 和 45.5 kcal/mol。FXeBNFe 擁有二重態、四重態和六重態，最低能量的多重態為六重態，二重態和四重態的相對能量分別為 60.7 和 37.0 kcal/mol。FXeBNCo 擁有單重態、三重態和五重態，最低能量的多重態為三重態，單重態和五重態的相對能量分別為 38.3 和 17.2 kcal/mol。FXeBNNi 擁有二重態和四重態，最低能量的多重態為二重態，四重態的相對能量為 23.3 kcal/mol。FXeBNCu 擁有單重態和三重態，最低能量的多重態為單重態，三重態的相對能量為 72.7 kcal/mol。FXeBNZn 只有二重態。不同多重態 FXeBNM 的能量差異中，最小的能量差異為二重態與四重態 FXeBNTi 的能量相差 4.6 kcal/mol，而最大的能量差異為單重態與七重態 FXeBNMn 的能量相差 121.5 kcal/mol。

1.3.2 不同多重態 FXeBNM 的結構

圖 1.1 為 FXeBNM 在不同多重態的結構。從圖 1.1 的 FXeBNM

結構我們發現，除了二重態 FXeBNTi 的結構在 BNTi 部份形成不規則三角形結構，我們稱二重態 FXeBNTi 的結構為彎曲型，大多數 FXeBNM 的結構為直線狀且沒有彎曲，我們稱大多數 FXeBNM 的結構為直線型。直線型 FXeBNM 的 F-Xe、Xe-B、B-N 和 N-M 鍵長分別大概為 2.1 Å、2.1 Å、1.2 Å 和 1.8 Å 左右，直線型 FXeBNM 不同多重態的 F-Xe、Xe-B、B-N 和 N-M 鍵長差異範圍分別為 0.000 ~ 0.033 Å、0.000 ~ 0.012 Å、0.001 ~ 0.027 Å 和 0.009 ~ 0.095 Å。FXeBNM 相同多重態而不同 3d 過渡金屬的 F-Xe、Xe-B、B-N 和 N-M 鍵長差異範圍為 0.001 ~ 0.047 Å、0.000 ~ 0.014 Å、0.000 ~ 0.015 Å 和 0.000 ~ 0.202 Å。我們認為直線型 FXeBNM 的多重態和 3d 過渡金屬對 F-Xe、Xe-B 和 B-N 鍵長影響不大，而對 N-M 鍵長影響較大，不同 3d 過渡金屬對 N-M 鍵長有明顯影響。

二重態 FXeBNTi 的結構與大多數直線型 FXeBNM 的不同在於 B-N 和 N-Ti 鍵長之間的 \angle BNTi 鍵角彎曲為 85.1 度，並且 B 和 Ti 原子形成 B-Ti 鍵結，B-Ti 鍵長為 2.119 Å。FXeBNTi 擁有兩種多重態，FXeBNTi 的兩種多重態分別為二重態與四重態，FXeBNTi 的二重態與四重態之結構分別為彎曲型和直線型。FXeBNTi 的二重態與四重態比較結構差異中，四重態 FXeBNTi 的 F-Xe、Xe-B、B-N 和 N-M 鍵長分別為 2.157 Å、2.178 Å、1.262 Å 和 1.941 Å，而二重態 FXeBNTi

的為 2.216 Å、2.250 Å、1.357 Å 和 1.747 Å，FXeBNTi 兩種多重態的 F-Xe、Xe-B、B-N 和 N-M 鍵長差異各別為相差 0.059 Å、0.072 Å、0.095 Å 和 0.194 Å。FXeBNTi 的二重態與四重態之結構差異明顯，我們認為此為 FXeBNTi 不同多重態的 F-Xe、Xe-B、B-N 和 N-M 鍵長差異較大的原因。

1.3.3 影響不同多重態 FXeBNM 能量的因素

直線型 FXeBNM 不同多重態的 F-Xe、Xe-B 和 B-N 鍵長差異較小，而 N-M 鍵長差異範圍為 0.009~0.095 Å，但是不同多重態 FXeBNM 的能量差範圍 8.3~121.5 kcal/mol 變化太大，所以我們認為結構的變化不是影響直線型 FXeBNM 不同多重態的能量之主要因素。由於我們改變 FXeBNM 的多重態以得到不同多重態 FXeBNM 的結構和能量，而多重態的改變可能對 FXeBNM 的自旋造成影響，所以我們檢查直線型 FXeBNM 不同多重態下各原子的自旋電子密度。由於單重態 FXeBNM 的自旋為零，所以沒有討論單重態 FXeBNM 各別原子的自旋電子密度。直線型 FXeBNM 不同多重態的 F、Xe、B、N 和 3d 過渡金屬 M 原子的自旋電子密度範圍分別為 -0.006 ~ 0.008、-0.008 ~ 0.009、-0.069 ~ 0.142、-0.145 ~ 0.235 和 0.889 ~ 5.893。彎曲型二重態 FXeBNTi 的 F、Xe、B、N 和 Ti 原子的自旋電子密度分別為 -0.007、-0.023、-0.002、-0.033 和 1.116，而直線型四重態 FXeBNTi 的 F、Xe、

B、N 和 Ti 原子的自旋電子密度分別為-0.006、-0.001、0.142、0.073、2.791，FXeBNTi 不同多重態的 F、Xe、B、N 和 Ti 原子的自旋電子密度分別為相差 0.001、0.022、0.144、0.106、1.675。從前面的數據我們知道，不同多重態 FXeBNM 的 F、Xe、B 和 N 原子的自旋電子密度變化較小，並且 F 和 Xe 原子的自旋電子密度幾乎沒有差異，而 3d 過渡金屬 M 原子的自旋電子密度變化明顯，並且從圖 1.3 為 FXeBNM 不同多重態的自旋電子密度圖中我們知道，非單重態 FXeBNM 的 α 自旋電子密度通常主要集中在 3d 過渡金屬 M 原子的周圍，所以我們認為 FXeBNM 擁有不同多重態主要由於 3d 過渡金屬 M 原子的自旋電子密度改變，3d 過渡金屬 M 原子的自旋電子密度改變可能造成不同多重態 FXeBNM 的能量差異之主要原因。彎曲型二重態 FXeBNTi 與直線型四重態 FXeBNTi 的 F、Xe、B 和 N 原子各別之自旋電子密度差異不大，所以我們認為除了 Ti 原子由於 FXeBNTi 的多重態不同造成自旋電子密度差異較大，FXeBNTi 兩種多重態的結構差異對 F、Xe、B、N 和 Ti 原子的自旋電子密度影響不大。

1.3.4 FXeBNM 最低能量的多重態之線性分解能量

FXeBNM 線性分解反應為分解路徑(一) $\text{FNgBNM} \rightarrow \text{F} + \text{Ng} + \text{BNM}$ ，Ng 為鈍氣 Xe、Kr，而 M 為 3d 過渡金屬。大部分 FXeBNM 擁有兩條線性分解路徑，差異在線性分解產物 BNM 的多重態不同。

表 1.2 為不同多重態 BNM 對應的線性分解能量，不同多重態 BNM 對應的線性分解能量相對於 FXeBNM 最低能量的多重態之能量。由於我們認為 FXeBNM 最低能量的多重態相較於其它多重態存在於環境中的比例占大多數，所以我們只討論 FXeBNM 最低能量的多重態之線性分解能量、彎曲分解能障和彎曲分解能量。

從表 1.2 的結果顯示，FXeBNM 最低能量的多重態線性分解產物 BNM 對應的線性分解能量中，FXeBNSc 最低能量的多重態為單重態，單重態 FXeBNSc 線性分解產物 BNSc 的多重態為二重態，二重態 BNSc 對應的線性分解能量為 44.8 kcal/mol。FXeBNTi 最低能量的多重態為二重態，二重態 FXeBNTi 線性分解產物 BNTi 可能的多重態為單重態和三重態，單重態和三重態 BNTi 對應的線性分解能量分別為 69.3 和 70.8 kcal/mol，單重態 BNTi 對應的線性分解能量為最低。FXeBNV 最低能量的多重態為五重態，五重態 FXeBNV 線性分解產物 BNV 可能的多重態為四重態和六重態，四重態和六重態 BNV 對應的線性分解能量分別為 47.1 和 57.0 kcal/mol，四重態 BNV 對應的線性分解能量為最低。FXeBNCr 最低能量的多重態為六重態，六重態 FXeBNCr 線性分解產物 BNCr 的多重態為五重態，五重態 BNCr 對應的線性分解能量為 70.4 kcal/mol。FXeBNMn 最低能量的多重態為七重態，七重態 FXeBNMn 線性分解產物 BNMn 可能的多重態為

六重態和八重態，六重態和八重態 BNMn 對應的線性分解能量分別為 60.5 和 57.0 kcal/mol，八重態 BNMn 對應的線性分解能量為最低。FXeBNFe 最低能量的多重態為六重態，六重態 FXeBNFe 線性分解產物 BNFe 的多重態為五重態，五重態 BNFe 對應的線性分解能量為 59.0 kcal/mol。FXeBNCo 最低能量的多重態為三重態，三重態 FXeBNCo 線性分解產物 BNCo 可能的多重態為二重態和四重態，二重態和四重態 BNCo 對應的線性分解能量分別為 97.1 和 60.9 kcal/mol，四重態 BNCo 對應的線性分解能量為最低。FXeBNNi 最低能量的多重態為二重態，二重態 FXeBNNi 線性分解產物 BNNi 可能的多重態為單重態和三重態，單重態和三重態 BNNi 對應的線性分解能量分別為 49.4 和 59.5 kcal/mol，單重態 BNNi 對應的線性分解能量為最低。FXeBNCu 最低能量的多重態為單重態，單重態 FXeBNCu 線性分解產物 BNCu 的多重態為二重態，二重態 BNCu 對應的線性分解能量為 104.5 kcal/mol。FXeBNZn 的多重態只有二重態，二重態 FXeBNZn 線性分解產物 BNZn 的多重態為單重態，單重態 BNZn 對應的線性分解能量為 40.2 kcal/mol。FXeBNM 最低能量的多重態之線性分解能量大概為 40 kcal/mol 以上，我們認為 FXeBNM 最低能量的多重態可能穩定存在。少數 FXeBNM 最低能量的多重態可能之線性分解產物 BNM 有兩種多重態，並且兩種 BNM 對應的線性分解能量差異不大，例如：

二重態 FXeBNTi 線性分解產物 BNTi 可能的多重態為單重態和三重態，單重態和三重態 BNTi 對應的線性分解能量分別為 69.3 和 70.8 kcal/mol，兩種線性分解能量相差大概為 1 kcal/mol 左右，我們認為二重態 FXeBNTi 線性分解路徑走此兩條路徑的機率相同。

1.3.5 FXeBNM 最低能量的多重態之彎曲分解能障

表 1.3 為不同多重態 FXeBNM 的彎曲分解能障。不同多重態 FXeBNM 的彎曲分解能障相對於 FXeBNM 最低能量的多重態之能量。

從表 1.3 的結果顯示，FXeBNM 最低能量的多重態之彎曲分解能障中，FXeBNSc 最低能量的多重態為單重態，由於單重態 FXeBNSc 的彎曲分解能障我們還沒有找到，所以沒有討論單重態 FXeBNSc 的彎曲分解能障。FXeBNTi 最低能量的多重態為二重態，二重態 FXeBNTi 的彎曲分解能障為 31.9 kcal/mol。FXeBNV 最低能量的多重態為五重態，五重態 FXeBNV 的彎曲分解能障為 29.1 kcal/mol。

FXeBNCr 最低能量的多重態為六重態，六重態 FXeBNCr 的彎曲分解能障為 28.9 kcal/mol。FXeBNMn 最低能量的多重態為七重態，七重態 FXeBNMn 的彎曲分解能障為 29.1 kcal/mol。FXeBNFe 最低能量的多重態為六重態，六重態 FXeBNFe 的彎曲分解能障為 29.9 kcal/mol。FXeBNCo 最低能量的多重態為三重態，三重態 FXeBNCo 的彎曲分

解能障為 29.8 kcal/mol。FXeBNNi 最低能量的多重態為二重態，二重態 FXeBNNi 的彎曲分解能障為 28.3 kcal/mol。FXeBNCu 最低能量的多重態為單重態，單重態 FXeBNCu 的彎曲分解能障為 28.6 kcal/mol。FXeBNZn 的多重態只有二重態，二重態 FXeBNZn 的彎曲分解能障為 30.2 kcal/mol。大部分 3d 過渡金屬 FXeBNM 最低能量的多重態之彎曲分解能障大概為 28 kcal/mol 以上，我們認為大部分 3d 過渡金屬 FXeBNM 最低能量的多重態具有動力學穩定性。

1.3.6 *FXeBNM* 最低能量的多重態之彎曲分解能量

FXeBNM 的彎曲分解反應為分解路徑(二) $\text{FNgBNM} \rightarrow \text{Ng} + \text{FBNM}$ ，Ng 為鈍氣 Xe、Kr，而 M 為 3d 過渡金屬。表 1.4 為不同多重態 FXeBNM 的彎曲分解能量。不同多重態 FXeBNM 的彎曲分解能量相對於 FXeBNM 的最低能量多重態之能量。

從表 1.4 的結果顯示，FXeBNM 最低能量的多重態之彎曲分解能量中，FXeBNSc 最低能量的多重態為單重態，由於我們還沒有找到單重態 FXeBNSc 的彎曲分解能障，所以我們沒討論單重態 FXeBNSc 的彎曲分解能量。FXeBNTi 最低能量的多重態為二重態，二重態 FXeBNTi 的彎曲分解能量為 -102.0 kcal/mol。FXeBNV 最低能量的多重態為五重態，五重態 FXeBNV 的彎曲分解能量為 -99.9 kcal/mol。FXeBNCr 最低能量的多重態為六重態，六重態 FXeBNCr 的彎曲分解

能量為-100.7 kcal/mol。FXeBNMn 最低能量的多重態為七重態，七重態 FXeBNMn 的彎曲分解能量為-102.9 kcal/mol。FXeBNFe 最低能量的多重態為六重態，六重態 FXeBNFe 的彎曲分解能量為-103.9 kcal/mol。FXeBNCo 最低能量的多重態為三重態，三重態 FXeBNCo 的彎曲分解能量為-102.1 kcal/mol。FXeBNNi 最低能量的多重態為二重態，二重態 FXeBNNi 的彎曲分解能量為-98.9 kcal/mol。FXeBNCu 最低能量的多重態為單重態，單重態 FXeBNCu 的彎曲分解能量為-99.5 kcal/mol。FXeBNZn 的多重態只有二重態，二重態 FXeBNZn 的彎曲分解能量為-102.8 kcal/mol。大多數 FXeBNM 最低能量的多重態之彎曲分解能量大概為-98 kcal/mol 以上。由於鈍氣原子與其它原子或分子的鍵結較弱，我們預期 FNgBNM 的彎曲分解反應為放熱反應，所以大多數 FXeM 最低能量的多重態之彎曲分解能量為負值。

1.3.7 *FKrBNM* 與 *FXeBNM* 不同多重態的能量差異

我們藉由 FXeBNM 中的鈍氣 Xe 原子替換為 Kr 原子設計出 FKrBNM，了解 FNgBNM 的鈍氣 Ng 原子改變對 FNgBNM 的結構和穩定性之影響。

表 1.5 為 FKrBNM 在不同多重態的相對能量，FKrBNM 不同多重態的相對能量相對於 FKrBNM 最低能量的多重態之能量。

從表 1.5 的結果顯示，不同 3d 過渡金屬 FKrBNM 擁有的多重態

種類中，擁有一種多重態的有 FKrBNZn；擁有兩種的有 FKrBNSc、FKrBNTi、FKrBNNi 和 FKrBNCu；擁有三種的有 FKrBNV、FKrBNCr、FKrBNFe 和 FKrBNCo；擁有四種的有 FKrBNMn。除了 FKrBNZn 擁有的多重態只有一種，FKrBNZn 擁有的多重態只有二重態，其它 FKrBNM 擁有至少兩種以上的多重態，FKrBNM 擁有的多重態種類最多為 FKrBNMn 擁有四種多重態，FKrBNMn 擁有的四種多重態分別為單重態、三重態、五重態和七重態。FXeBNM 與 FKrBNM 擁有的多重態種類比較中，相同 3d 過渡金屬 FXeBNM 與 FKrBNM 擁有的多重態種類相同。

不同多重態 FKrBNM 的相對能量中，FKrBNSc 擁有單重態和三重態，最低能量的多重態為單重態，三重態的相對能量為 12.4 kcal/mol。FKrBNTi 擁有二重態和四重態，最低能量的多重態為二重態，四重態的相對能量為 7.3 kcal/mol。FKrBNV 擁有單重態、三重態和五重態，最低能量的多重態為五重態，單重態和三重態的相對能量分別為 52.6 和 37.8 kcal/mol。FKrBNCr 擁有二重態、四重態和六重態，最低能量的多重態為六重態，二重態和四重態的相對能量分別為 48.6 和 35.0 kcal/mol。FKrBNMn 擁有單重態、三重態、五重態和七重態，最低能量的多重態為七重態，單重態、三重態和五重態的相對能量分別為 120.5、96.2 和 45.1 kcal/mol。FKrBNFe 擁有二重態、四重態和六重

態，最低能量的多重態為六重態，二重態和四重態的相對能量分別為 59.8 和 36.2 kcal/mol。FKrBNCo 擁有單重態、三重態和五重態，最低能量的多重態為三重態，單重態和五重態的相對能量分別為 39.5 和 19.4 kcal/mol。FKrBNNi 擁有二重態和四重態，最低能量的多重態為二重態，四重態的相對能量為 24.2 kcal/mol。FXeBNCu 擁有單重態和三重態，最低能量的多重態為單重態，三重態的相對能量為 73.5 kcal/mol。FKrBNZn 只有二重態。不同多重態 FKrBNM 的能量差異中，最小的能量差異為二重態與四重態 FKrBNTi 的能量為相差 7.3 kcal/mol，而最大的能量差異為單重態與七重態 FKrBNMn 的能量為相差 120.5 kcal/mol。

FXeBNM 與 FKrBNM 相同 3d 過渡金屬和多重態的相對能量差異中，FXeBNCr 與 FKrBNCr 同樣擁有三種多重態，三種多重態分別為二重態、四重態和六重態，最低能量的多重態同樣為六重態，FXeBNM 和 FKrBNM 的二重態和四重態之相對能量各別為 10.8、108.4 和 48.6、35.0 kcal/mol，FXeBNCr 與 FKrBNCr 的二重態和四重態相同多重態之相對能量差異分別為相差 37.8 和 73.4 kcal/mol 差異明顯。大部分 3d 過渡金屬 FXeBNM 和 FKrBNM 相同多重態的能量差異範圍為相差 0.0 ~ 4.1 kcal/mol。從過去一篇論文知道，現在的理論方法對含 Cr 的化合物的能量不夠準確還存在不小的誤差³¹，這可能為造成 FXeBNCr

與 FKrBNCr 相同多重態的相對能量差異明顯的原因。除了 FNgBNCr 相同多重態的相對能量差異明顯，鈍氣 Xe 原子替換為 Kr 原子對於大部分 3d 過渡金屬 FNgBNM 同多重態的相對能量影響不大。

1.3.8 FKrBNM 與 FXeBNM 不同多重態的結構差異

圖 1.2 為 FKrBNM 在不同多重態的結構。從圖 1.2 的 FKrBNM 結構我們發現，除了單重態 FKrBNSc 和二重態 FKrBNTi 的結構在 BNSc 和 BNTi 部份形成不規則三角形結構，我們稱單重態 FKrBNSc 和二重態 FKrBNTi 的結構為彎曲型，大部分 FXeBNM 的結構為直線狀且沒有彎曲，我們稱大部分 FXeBNM 的結構為直線型。直線型 FKrBNM 的 F-Kr、Kr-B、B-N 和 N-M 鍵長分別大概為 2.1 Å、2.0 Å、1.2 Å 和 1.8 Å 左右，直線型 FKrBNM 不同多重態的 F-Kr、Kr-B、B-N 和 N-M 鍵長差異範圍分別為 0.001 ~ 0.040 Å、0.000 ~ 0.011 Å、0.001 ~ 0.027 Å 和 0.003 ~ 0.067 Å。相同多重態而不同 3d 過渡金屬 M 原子的 F-Kr、Kr-B、B-N 和 N-M 鍵長差異範圍為 0.001 ~ 0.049 Å、0.000 ~ 0.012 Å、0.000 ~ 0.024 Å 和 0.001 ~ 0.192 Å。我們認為直線型 FKrBNM 不同多重態或是 3d 過渡金屬 M 原子對於 F-Kr、Kr-B 和 B-N 鍵長差異較小。雖然直線型 FKrBNM 不同多重態的 N-M 鍵長差異較小，但是不同 3d 過渡金屬 M 原子對於 N-M 鍵長差異較大。

單重態 FKrBNSc 和二重態 FKrBNTi 與大部分直線型 FKrBNM

的結構不同在於 B-N 和 N-Sc、B-N 和 N-Ti 鍵長之間的 \angle BNSc 和 \angle BNTi 鍵角分別彎曲為 86.6 度和 83.7 度，並且 B 與 Sc 和 Ti 原子形成 B-Sc 和 B-Ti 鍵結，B-Sc 和 B-Ti 鍵長分別為 2.193 Å 和 2.093 Å。FKrBNTi 擁有兩種多重態，FKrBNTi 的兩種多重態分別為二重態與四重態，FXeBNTi 的二重態與四重態之結構分別為彎曲型和直線型。FKrBNSc 彎曲型的單重態與直線型的三重態比較結構差異中，單重態 FKrBNSc 的 F-Kr、Kr-B、B-N 和 N-Sc 鍵長分別為 2.190 Å、2.094 Å、1.342 Å 和 1.817 Å，而三重態 FKrBNSc 的為 2.088 Å、1.983 Å、1.261 Å 和 2.007 Å，FKrBNSc 兩種多重態的 F-Kr、Kr-B、B-N 和 N-Sc 鍵長差異各別為相差 0.102 Å、0.111 Å、0.081 Å 和 0.190 Å。FKrBNTi 彎曲型的二重態與直線型的四重態比較結構差異中，彎曲型二重態 FKrBNTi 的 F-Kr、Kr-B、B-N 和 N-Ti 鍵長分別為 2.172 Å、2.071 Å、1.359 Å 和 1.747 Å，而直線型四重態 FKrBNTi 的為 2.081 Å、1.982 Å、1.256 Å 和 1.956 Å，FKrBNTi 兩種多重態的 F-Kr、Kr-B、B-N 和 N-Ti 鍵長差各別為 0.091 Å、0.089 Å、0.103 Å 和 0.209 Å。

FXeBNM 與 FKrBNM 的結構比較中，FXeBNSc 與 FKrBNSc 的單重態之結構分別為直線型和彎曲型差異明顯，F-Ng、Ng-B、B-N 和 N-Sc 鍵長差異各別為 0.059 Å、0.088 Å、0.076 Å 和 0.111 Å。其他 FXeBNM 和 FKrBNM 的 F-Ng、Ng-B、B-N 和 N-M 鍵長差異各別範

圍為 0.046 ~ 0.089 Å、0.193 ~ 0.205 Å、0.002 ~ 0.014 Å 和 0.000 ~ 0.057 Å。我們認為鈹氣原子的不同對於單重態 FNgBNSc 的結構改變最明顯。鈹氣原子的不同對其他 FNgBNM 的 F-Ng 和 Ng-B 鍵長造成較大的影響，在 Ng-B 鍵長最明顯，而對 B-N 和 N-M 鍵長的影響較小。

1.3.9 FKrBNM 與 FXeBNM 最低能量的多重態之線性分解能量差異

表 1.6 為不同多重態 FKrBNM 線性分解產物 BNM 對應的線性分解能量，不同多重態 BNM 對應的線性分解能量相對於 FKrBNM 最低能量的多重態之能量。

從表 1.6 的結果顯示，FKrBNM 最低能量的多重態之線性分解能量中，FKrBNSc 最低能量的多重態為單重態，單重態 FXeBNSc 線性分解產物 BNSc 的多重態為二重態，二重態 BNSc 對應的線性分解能量為 25.9 kcal/mol。FKrBNTi 最低能量的多重態為二重態，二重態 FKrBNTi 線性分解產物 BNTi 可能的多重態為單重態和三重態，單重態和三重態 BNTi 對應的線性分解能量為 49.5 和 51.0 kcal/mol，單重態 BNTi 對應的線性分解能量為最低。FKrBNV 最低能量的多重態為五重態，五重態 FKrBNV 線性分解產物 BNV 可能的多重態為四重態和六重態，四重態和六重態 BNV 對應的線性分解能量為 20.7 和 30.5 kcal/mol，四重態 BNV 對應的線性分解能量為最低。FKrBNCr 最低能量的多重態為六重態，六重態 FKrBNCr 線性分解產物 BNCr 的多

重態為五重態，五重態 BNCr 對應的線性分解能量為 10.9 kcal/mol。

FKrBNMn 最低能量的多重態為七重態，七重態 FKrBNMn 線性分解產物 BNMn 可能的多重態為六重態和八重態，六重態和八重態 BNMn 對應的線性分解能量為 33.6 和 37.1 kcal/mol，八重態 BNMn 對應的線性分解能量為最低。FKrBNFe 最低能量的多重態為六重態，六重態 FKrBNFe 線性分解產物 BNFe 的多重態為五重態，五重態 BNFe 對應的線性分解能量為 35.2 kcal/mol。FKrBNCo 最低能量的多重態為三重態，三重態 FKrBNCo 線性分解產物 BNCo 可能的多重態為二重態和四重態，二重態和四重態 BNCo 對應的線性分解能量為 75.1 和 33.7 kcal/mol，四重態 BNCo 對應的線性分解能量為最低。FKrBNNi 最低能量的多重態為二重態，二重態 FKrBNNi 線性分解產物 BNNi 可能的多重態為單重態和三重態，單重態和三重態 BNNi 對應的線性分解能量為 26.7 和 36.8 kcal/mol，單重態 BNNi 對應的線性分解能量為最低。FKrBNCu 最低能量的多重態為單重態，單重態 FKrBNCu 線性分解產物 BNCu 的多重態為二重態，二重態 BNCu 對應的線性分解能量為 81.7 kcal/mol。FKrBNZn 的多重態只有二重態，二重態 FKrBNZn 線性分解產物 BNZn 的多重態為單重態，單重態 BNZn 對應的線性分解能量為 16.5 kcal/mol。FKrBNM 最低能量的多重態之線性分解能量大概為 10 kcal/mol 以上，我認為 FKrBNM 最低能量的多

重態可能穩定存在。

FXeBNM 與 FKrBNM 最低能量的多重態之線性分解能量比較中，FXeBNM 與 FKrBNM 最低能量的多重態之線性分解產物 BNM 的多重態都相同。從 FNGBNSc 到 FNGBNZn 的順序排列 FNGBNM 最低能量的多重態之線性分解能量，FXeBNM 的線性分解能量分別為 44.8、69.3、47.1、70.4、57.0、59.0、60.9、49.4、104.5 和 40.2 kcal/mol，而 FKrBNM 的線性分解能量各別為 25.9、49.5、20.7、10.9、33.6、35.2、33.7、26.7、81.7 和 16.5 kcal/mol，FKrBNM 相較於 FXeBNM 最低能量的多重態之線性分解能量分別為降低 18.9、19.8、26.4、59.5、23.4、23.8、27.2、22.7、22.8 和 23.7 kcal/mol。

1.3.10 FKrBNM 與 FXeBNM 最低能量的多重態之彎曲分解能障差異

表 1.7 為不同多重態 FKrBNM 的彎曲分解能障，不同多重態 FKrBNM 的彎曲分解能障相對於 FKrBNM 最低能量的多重態之能量。

從表 1.7 的結果顯示，FKrBNM 最低能量的多重態之彎曲分解能障中，FKrBNSc 最低能量的多重態為單重態，但是我們還沒有找到單重態 FKrBNSc 的彎曲分解能障，所以沒有討論單重態 FKrBNSc 的彎曲分解能障。FKrBNTi 最低能量的多重態為二重態，二重態 FKrBNTi 的彎曲分解能障為 26.8 kcal/mol。FKrBNV 最低能量的多重

態為五重態，五重態 FKrBNV 的彎曲分解能障為 18.9 kcal/mol。

FKrBNCr 最低能量的多重態為六重態，六重態 FKrBNCr 的彎曲分解能障為 20.3 kcal/mol。FKrBNMn 最低能量的多重態為七重態，七重態 FKrBNMn 的彎曲分解能障為 20.5 kcal/mol。FKrBNFe 最低能量的多重態為六重態，六重態 FKrBNFe 的彎曲分解能障為 21.3 kcal/mol。

FKrBNCo 最低能量的多重態為三重態，三重態 FKrBNCo 的彎曲分解能障為 21.8 kcal/mol。FKrBNNi 最低能量的多重態為二重態，二重態 FKrBNNi 的彎曲分解能障為 20.1 kcal/mol。FKrBNCu 最低能量的多重態為單重態，單重態 FKrBNCu 的彎曲分解能障為 20.5 kcal/mol。

FKrBNZn 的多重態只有二重態，二重態 FKrBNZn 的彎曲分解能障為 21.6 kcal/mol。除了我們還沒有找到單重態 FKrBNSc 的彎曲分解能障，大部分 3d 過渡金屬 FKrBNM 最低能量的多重態之彎曲分解能障大概為 18 kcal/mol 以上。

FXeBNM 與 FKrBNM 最低能量的多重態之彎曲分解能障比較中，由於我們還沒有找到單重態 FKrBNSc 的彎曲分解能障，所以從 FNgBNSTi 到 FNgBNZn 的順序排列 FNgBNM 最低能量的多重態之彎曲分解能障，FXeBNM 的彎曲分解能障分別為 31.9、29.1、28.9、29.1、29.9、29.8、28.3、28.6 和 30.2 kcal/mol，而 FKrBNM 的彎曲分解能障各別為 26.8、18.9、20.3、20.5、21.3、21.8、20.1、20.5 和 21.6 kcal/mol，

FKrBNM 相較於 FXeBNM 最低能量的多重態之彎曲分解能障分別為降低 5.1、10.2、8.6、8.6、8.6、8.0、8.2、8.1 和 8.6 kcal/mol。

1.3.11 FKrBNM 與 FXeBNM 最低能量的多重態之彎曲分解能量差異

表 1.8 為不同多重態 FKrBNM 的彎曲分解能量，不同多重態 FKrBNM 的彎曲分解能量相對於 FKrBNM 最低能量的多重態之能量。

從表 1.8 的結果顯示，FKrBNM 最低能量的多重態之彎曲分解能量中，FKrBNSc 最低能量的多重態為單重態，由於我們還沒有找到單重態 FKrBNSc 的彎曲分解能障，所以我們沒有討論單重態 FKrBNSc 的彎曲線性分解能量。FKrBNTi 最低能量的多重態為二重態，二重態 FKrBNTi 的彎曲分解能量為 -110.9 kcal/mol。FKrBNV 最低能量的多重態為五重態，五重態 FKrBNV 的彎曲分解能量為 -126.4 kcal/mol。FKrBNCr 最低能量的多重態為六重態，六重態 FKrBNCr 的彎曲分解能量為 -160.2 kcal/mol。FKrBNMn 最低能量的多重態為七重態，七重態 FKrBNMn 的彎曲分解能量為 -126.3 kcal/mol。FKrBNFe 最低能量的多重態為六重態，六重態 FKrBNFe 的彎曲分解能量為 -127.7 kcal/mol。FKrBNCo 最低能量的多重態為三重態，三重態 FKrBNCo 的彎曲分解能量為 -124.2 kcal/mol。FKrBNNi 最低能量的多重態為二重態，二重態 FKrBNNi 的彎曲分解能量為 -121.6 kcal/mol。

FKrBNCu 最低能量的多重態為單重態，單重態 FKrBNCu 的彎曲分解能量為-122.3 kcal/mol。FKrBNZn 的多重態只有二重態，二重態 FKrBNZn 的彎曲分解能量為-126.5 kcal/mol。大部分 FKrBNM 最低能量的多重態之彎曲分解能量大概為-110 kcal/mol 以上。

FXeBNM 與 FKrBNM 最低能量的多重態之彎曲分解能量比較中，由於我們還沒有找到單重態 FNgBNSc 的彎曲分解能障，所以沒有討論單重態 FNgBNSc 的彎曲分解能量，直接從 FNgBNTi 到 FNgBNZn 的順序排列 FNgBNM 最低能量的多重態之彎曲分解能量，FXeBNM 的彎曲分解能量分別為-102.0、-99.9、-100.7、-102.9、-103.9、-102.1、-98.9、-99.5 和-102.8 kcal/mol，而 FKrBNM 的彎曲分解能量各別為-110.9、-126.4、-160.2、-126.3、-127.7、-124.2、-121.6、-122.3 和-126.5 kcal/mol，FKrBNM 相較於 FXeBNM 最低能量的多重態之彎曲分解能量分別為降低 8.9、26.5、59.5、23.4、23.8、22.1、22.7、22.8 和 23.7 kcal/mol。FKrBNM 相較於 FXeBNM 最低能量的多重態之彎曲分解能量為降低 8.9 kcal/mol 以上

1.5 結論

我們以 FNgBNR (Ng = Ar、Kr、Xe ; R = H、CH₃、CCH、CHCH₂、F、OH) 的結構結合 3d 過渡金屬的電子結構設計出 FNgBNM (Ng =

Kr, Xe ; M = Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn)含 3d 過渡金屬的鈍氣化合物。

FXeBNM 與 FKrBNM 相同 3d 過渡金屬擁有的多重態種類、最低的能量之多重態和不同多重態間的相對能量順序都相同。大部分 FXeBNM 與 FKrBNM 相同 3d 過渡金屬和多重態的相對能量之間為相差 4 kcal/mol 左右。FNGBNM 的結構有直線型和彎曲型，彎曲型 FNGBNM 為 B-N 鍵與 N-M 鍵在 N 原子形成小於 90 度的夾角且 B 原子和 M 原子形成鍵結，而大部分 FNGBNM 為直線型。直線型 FNGBNM 不同多重態的結構差異不大，而直線型 FXeBNM 各原子不同多重態的自旋電子密度中，不同多重態 FXeBNM 的 3d 過渡金屬 M 原子之自旋電子密度範圍為 0.027 ~ 5.780 變化明顯，並且圖 1.3、圖 1.4 為 FNGBNM 不同多重態的自旋電子密度圖顯示，FNGBNM 不同多重態的 α 自旋電子密度主要集中在 3d 過渡金屬 M 原子周圍，我們認為 FNGBNM 的 3d 過渡金屬 M 原子的自旋電子密度改變為 FNGBNM 擁有多種多重態和不同多重態 FNGBNM 的能量差異之可能原因。

FXeBNM 和 FKrBNM 最低能量的多重態之線性分解能量分別大概為 40 和 10 kcal/mol 以上，而大部分 FXeBNM 和 FKrBNM 最低能量的多重態之彎曲分解能障分別為 28 和 10 kcal/mol 以上。我們認為 FNGBNM 最低能量的多重態可能穩定存在，並且大部分 FNGBNM 最

低能量的多重態可能具有動力學穩定性。大部分 FXeBNM 和 FKrBNM 最低能量的多重態之彎曲分解能量分別大概為-98 和-110 kcal/mol 以上。我們認為鈍氣原子與其它原子或分子的鍵結較弱造成預測 FNgBNM 的彎曲分解能量為負值。

1.6 參考文獻

1. Pettersson, M.; Lundell, J.; Räsänen, M. *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 6423.
2. Lundell, J.; Cohen, A.; Gerber, B. R. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 11950.
3. Khriachtchev, L.; Tanskanen, H.; Lundell, J.; Pettersson, M.; HarriKiljunen,; Räsänen, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4696.
4. Frenking, G.; Koch, W.; Gauss, J.; Cremer, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8007.
5. Thompson, C. A.; Andrews, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 423.
6. Debashree, M.; Ayan, G.; Tapan, K. G. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 8290.
7. Debashree, M.; Ayan, G.; Tapan, K. G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 12289.
8. Lin, T.-Y.; Hsu, J.-B.; Hu, W.-P. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *402*, 514.
9. Lin, T.-Y.; Liu, Y.-L.; Lin, R.-J.; Yeh, T.-Y.; Hu, W.-P. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *434*, 38.
10. Li, T.-H.; Mou, C.-H.; Chen, H.-R.; Hu, W.-P. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9241.
11. Liu, Y.-L.; Chang, Y.-H.; Li, T.-H.; Chen, H.-R.; Hu, W.-P. *Chem.*

- Phys. Lett.* **2007**, *439*, 14.
12. Sun, Y.-L.; Hong, J.-T.; Hu, W.-P. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 9359.
 13. Peng, C.-Y.; Yang, C.-Y.; Sun, Y.-L.; Hu, W.-P. *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 194303.
 14. Chen, J.-L.; Yang, C.-Y.; Lin, H.-J.; Hu, W.-P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 9701.
 15. H. Tanskanen, J. Lundell, M. Pettersson, H. Kiljunen, M. Räsänen, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4696.
 16. V.I. Feldman, F.F. Sukhov, A.Y. Orlov, I.V. Tyulpina, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4698.
 17. L. Khriachtchev, H. Tanskanen, A. Cohen, R.B. Gerber, J. Lundell, M. Pettersson, H. Kiljunen, M. Räsänen, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6876.
 18. Lin, T.-Y.; Hsu, J.-B.; Hu, W.-P. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *402*, 514.
 19. G. Q. Liu, Y. Yang, and W. X. Zhang, *Struct. Chem.* **2010**, *21*, 197.
 20. Arppe, T.; Khriachtchev, L.; Lignell, A.; Domanskaya, A. V.; Räsänen, M. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 4398.
 21. Wenjing Zhang, Donald G. Truhlar, and Mingsheng Tang. *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 3965–3977
 22. Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev.* **1964**, *136*, 864.
 23. Kohn, W.; Sham, L. *Phys. Rev.* **1965**, *140*, 1133.
 24. Boese, A. D.; Handy, N. C. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 9559.
 25. Scuseria, G. E.; Schaefer, H. F. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 3700.
 26. Dunning, T. H., Jr. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007.
 27. Kendall, R. A.; Dunning, T. H., Jr.; Harrison, R. J. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6796.

28. Woon, D. E.; Dunning, T. H., Jr. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1358.
29. Wilson, A. K.; Woon, D. E.; Peterson, K. A.; Dunning, T. H., Jr. *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 251.
30. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, N. J.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. Gaussian 09, revision D.01; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, **2013**.
31. Rebecca K. Carlson.; Donald G. Truhlar.; Laura Gagliardi. *J. Chem. Theory Comput.* **2015**, *11*, 4077.
32. J. Sugar.; C. Corliss. *J. Phys. Chem. Ref.* **1985**, *14(2)*, 1.
33. E. B. Saloman. *J. Phys. Chem. Ref.* **2012**, *41*, 13101.
34. E. B. Saloman.; A. Kramida. *Astrophys. J.* **2017**, *231*, 18.
35. G. Nave.; S. Johansson.; R. C. M. Learner.; A. P. Thorne.; J. W. Brault. *Astrophys. J.* **1994**, *94*, 221.

36. U. Litzén.; J. W. Brault.; A. P. Thorne. *Phys. Scr.* **1993**, 47, 628.
37. J. Sugar.; A. Musgrove. *J. Phys. Chem. Ref.* **1990**, 19, 527.



表 1.1 FXeBNM 不同多重態的相對能量 ^a(in kcal/mol)

多重態 ^b										
7					0.0					
6				0.0		0.0				
5			0.0		45.5		17.2			
4		4.6		10.8		37.0		23.3		
3	8.3		40.2		96.6		0.0		72.7	
2		0.0		108.4		60.7		0.0		0.0
1	0.0		55.7		121.5		38.3		0.0	
M 金屬 ^c	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn

^a 理論方法: CCSD(T)/aug-cc-pVTZ// τ -HCTHhyb/aug-cc-pVTZ

^b FXeBNM 的多重態

^c FXeBNM 分子中 M 原子為哪種 3d 過渡金屬

表 1.2 FXeBNM \rightarrow F + Xe + BNM 的線性分解產物 BNM 對應的線性分解能量 ^a(in kcal/mol)

多重態 ^b										
8					57.0					
7										
6			57.0		60.5		73.2			
5				70.4		59.0				
4	65.6		47.1		47.0		60.9		130.4	
3		70.8		68.0		77.2		59.5		
2	44.8		70.1		-12.0		97.1		104.5	
1		69.3		110.9		90.9		49.4		40.2
M 金屬 ^c	Sc(1) ^d	Ti(2)	V(5)	Cr(6)	Mn(7)	Fe(6)	Co(3)	Ni(2)	Cu(1)	Zn(2)

^a 理論方法: CCSD(T)/aug-cc-pVTZ// τ -HCTHhyb/aug-cc-pVTZ

^b BNM 的多重態; ^c BNM 分子中 M 原子為哪種 3d 過渡金屬; ^d M(S): FXeBNM 的線性分解能量相對於 S 重態 FXeBNM 的能量

表 1.3 不同多重態 FXeBNM 的彎曲分解能障 ^a(in kcal/mol)

多重態 ^b										
7					29.1					
6				28.9		29.9				
5			29.1		73.6		51.1			
4		25.9		70.4		43.4		53.0		
3	35.8		41.3		95.4		29.8			
2		31.9		28.6		65.0		28.3		30.2
1			84.1		149.1		69.9		28.6	
M 金屬 ^c	Sc(1) ^d	Ti(2)	V(5)	Cr(6)	Mn(7)	Fe(6)	Co(3)	Ni(2)	Cu(1)	Zn(2)

^a 理論方法: CCSD(T)/aug-cc-pVTZ// τ -HCTHhyb/aug-cc-pVTZ

^b FXeBNM 能障的多重態

^c FXeBNM 分子中 M 原子為哪種 3d 過渡金屬

^d M(S): FXeBNM 的彎曲分解能障相對於 S 重態 FXeBNM 的能量

表 1.4 不同多重態 FXeBNM 的彎曲分解能量 ^a(in kcal/mol)

多重態 ^b										
7					-102.9					
6				-100.7		-103.9				
5			-99.9		-52.2		-87.4			
4		-97.5		-61.6		-62.3		-79.2		
3	-93.9		-86.0		11.1		-102.1		-29.7	
2		-102.0		-39.4		-40.6		-98.9		-102.8
1	-109.0		-72.2		12.3		-60.2		-99.5	
M 金屬 ^c	Sc(1) ^d	Ti(2)	V(5)	Cr(6)	Mn(7)	Fe(6)	Co(3)	Ni(2)	Cu(1)	Zn(2)

^a 理論方法: CCSD(T)/aug-cc-pVTZ// τ -HCTHhyb/aug-cc-pVTZ

^b FXeBNM 的多重態

^c FXeBNM 分子中 M 原子為哪種 3d 過渡金屬

^d M(S): FXeBNM 的彎曲分解能量相對於 S 重態 FXeBNM 的能量

表 1.5 FKrBNM 不同多重態相對能量^a(in kcal/mol)

多重態 ^b										
7					0.0					
6				0.0		0.0				
5			0.0		45.1		19.4			
4		7.3		35.0		36.2		24.2		
3	12.4		37.8		96.2		0.0		73.5	
2		0.0		48.6		59.8		0.0		0.0
1	0.0		52.6		120.5		39.5		0.0	
M 金屬 ^c	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn

^a 理論方法: CCSD(T)/aug-cc-pVTZ// τ -HCTHhyb/aug-cc-pVTZ

^b FKrBNM 的多重態

^c FKrBNM 分子中 M 原子為哪種 3d 過渡金屬

表 1.6 FKrBNM \rightarrow F + Kr + BNM 的線性分解產物 BNM 對應的線性分解能量^a(in kcal/mol)

多重態 ^b										
8					33.6					
7										
6			30.5		37.1		51.2			
5				10.9		35.2				
4	46.6		20.7		23.5		33.7		98.3	
3		51.0		8.5		53.3		36.8		
2	25.9		43.6		-35.4		75.1		81.7	
1		49.5		51.4		70.9		26.7		16.5
M 金屬 ^c	Sc(1) ^d	Ti(2)	V(5)	Cr(6)	Mn(7)	Fe(6)	Co(3)	Ni(2)	Cu(1)	Zn(2)

^a 理論方法: CCSD(T)/aug-cc-pVTZ// τ -HCTHhyb/aug-cc-pVTZ

^b BNM 的多重態; ^c BNM 分子中 M 原子為哪種 3d 過渡金屬; ^d M(S): FKrBNM 的線性分解能量相對於 S 重態 FKrBNM 的能量

表 1.7 不同多重態 FKrBNM 的彎曲分解能障 ^a(in kcal/mol)

多重態 ^b										
7					20.5					
6				20.3		21.3				
5			18.9		33.0		41.3			
4		20.8		19.7		26.1		45.6		
3	32.2		29.3		87.4		21.8			
2		26.8		-12.2		55.2		20.1		21.6
1			72.5		140.0		59.0		20.5	
M 金屬 ^c	Sc(1) ^d	Ti(2)	V(5)	Cr(6)	Mn(7)	Fe(6)	Co(3)	Ni(2)	Cu(1)	Zn(2)

^a 理論方法: CCSD(T)/aug-cc-pVTZ// τ -HCTHhyb/aug-cc-pVTZ

^b FKrBNM 能障的多重態

^c FKrBNM 分子中 M 原子為哪種 3d 過渡金屬

^d M(S): FKrBNM 的彎曲分解能障相對於 S 重態 FKrBNM 的能量

表 1.8 不同多重態 FKrBNM 的的彎曲分解能量 ^a(in kcal/mol)

多重態 ^b										
7					-126.3					
6				-160.2		-127.7				
5			-126.4		-75.4		-109.5			
4		-117.4		-118.3		-86.2		-101.8		
3	-112.8		-112.4		-12.3		-124.2		-52.5	
2		-110.9		-59.3		-64.5		-121.6		-126.5
1	-127.9		-98.7		-11.1		-82.3		-122.3	
M 金屬 ^c	Sc(1) ^d	Ti(2)	V(5)	Cr(6)	Mn(7)	Fe(6)	Co(3)	Ni(2)	Cu(1)	Zn(2)

^a 理論方法: CCSD(T)/aug-cc-pVTZ// τ -HCTHhyb/aug-cc-pVTZ

^b FKrBNM 的多重態

^c FKrBNM 分子中 M 原子為哪種 3d 過渡金屬

^d M(S): FKrBNM 的彎曲分解能量相對於 S 重態 FKrBNM 的能量

表 1.9 τ -HCTHhyb 和 CCSD(T) 搭配 aug-cc-pVTZ 計算 3d 過渡金屬原

子不同多重態的能量排序(in kcal/mol)

過渡金屬	多重態	實驗值 ³²⁻³⁷	τ -HCTHhyb	CCSD(T)
Sc	2	0.0	0.0	0.0
	4	33.4	22.8	36.5
Ti	1	21.0	37.6	32.6
	3	0.0	0.0	0.0
V	2	31.6	43.0	39.9
	4	0.0	5.9	0.0
	6	6.1	0.0	5.8
Cr	1	70.3	97.3	78.2
	3	44.7	54.0	60.6
	5	0.0	0.0	0.0
Mn	2	107.7	95.4	65.9
	4	67.6	47.1	89.3
	6	0.0	0.0	3.7
	8	53.4	67.9	0.0
Fe	1	71.3	81.3	118.7
	3	34.7	16.9	16.8
	5	0.0	0.0	0.0

過渡金屬	多重態	實驗值	τ -HCTHhyb	CCSD(T)
Co	2	21.6	3.8	10.1
	4	0.0	0.0	0.0
	6	68.5	83.7	51.2
Ni	1	9.9	23.5	39.1
	3	0.0	0.0	0.0
Cu	2	0.0	0.0	0.0
	4	113.2	137.3	79.0

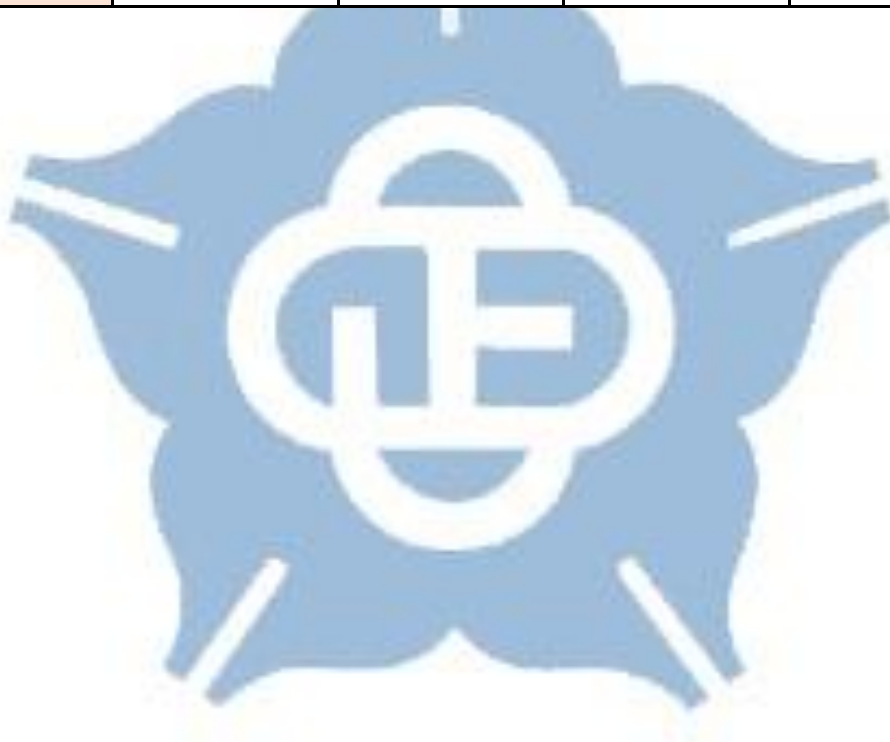
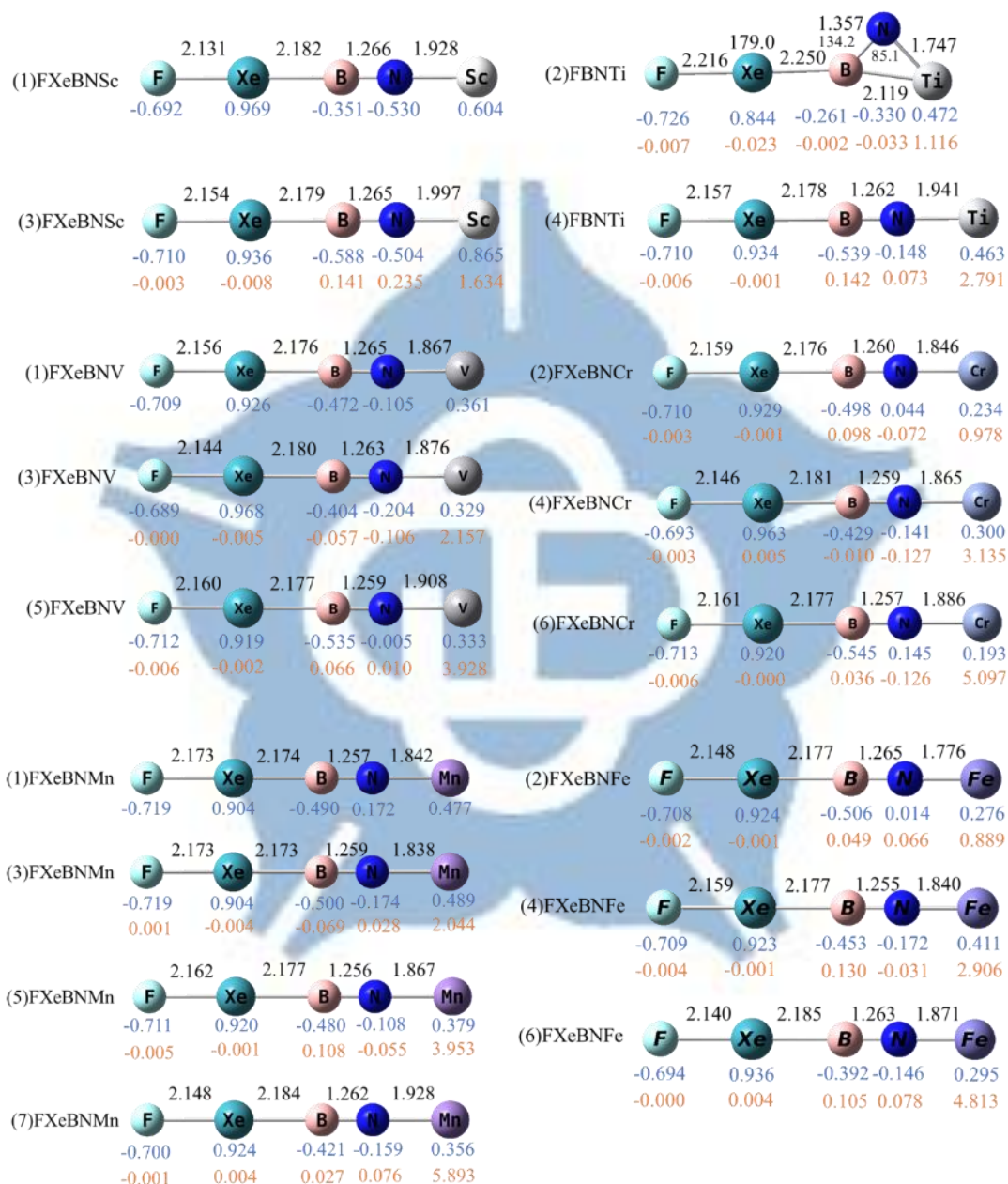


圖 1.1 (n) FXeBNM ($n = \text{FXeBNM}$ 的多重態; $M = \text{Sc} \sim \text{Zn}$ 3d 過渡金屬)

不同多重態的結構(黑色字: 鍵長(Å)和角度($^\circ$); 藍色字: 原子電

荷密度; 橘色字: 原子自旋電子密度)(理論方法:

$\tau\text{-HCTHhyb/aug-cc-pVTZ}$)



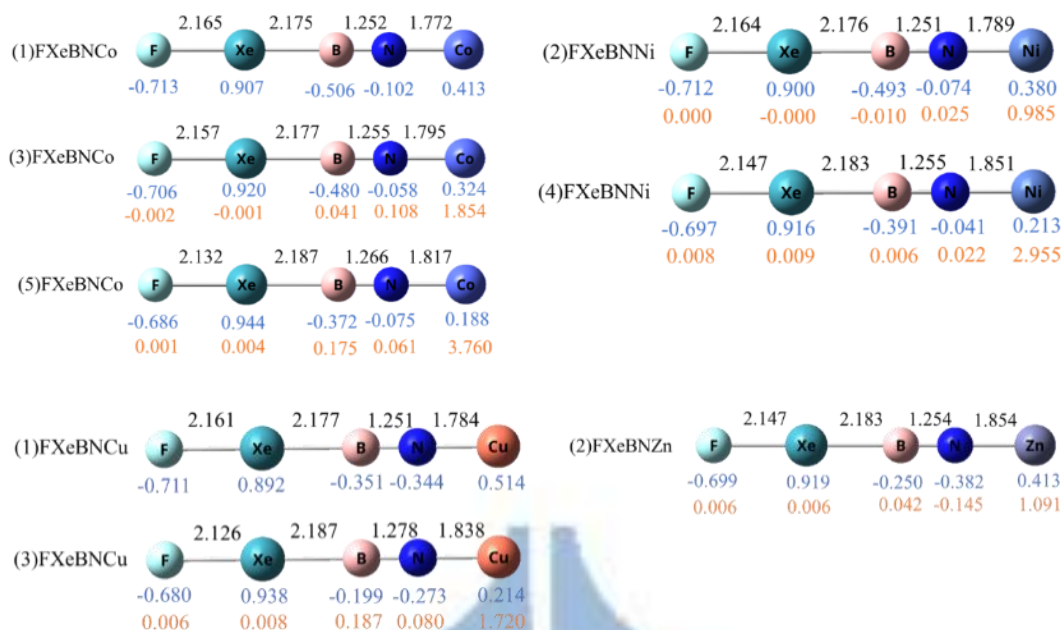
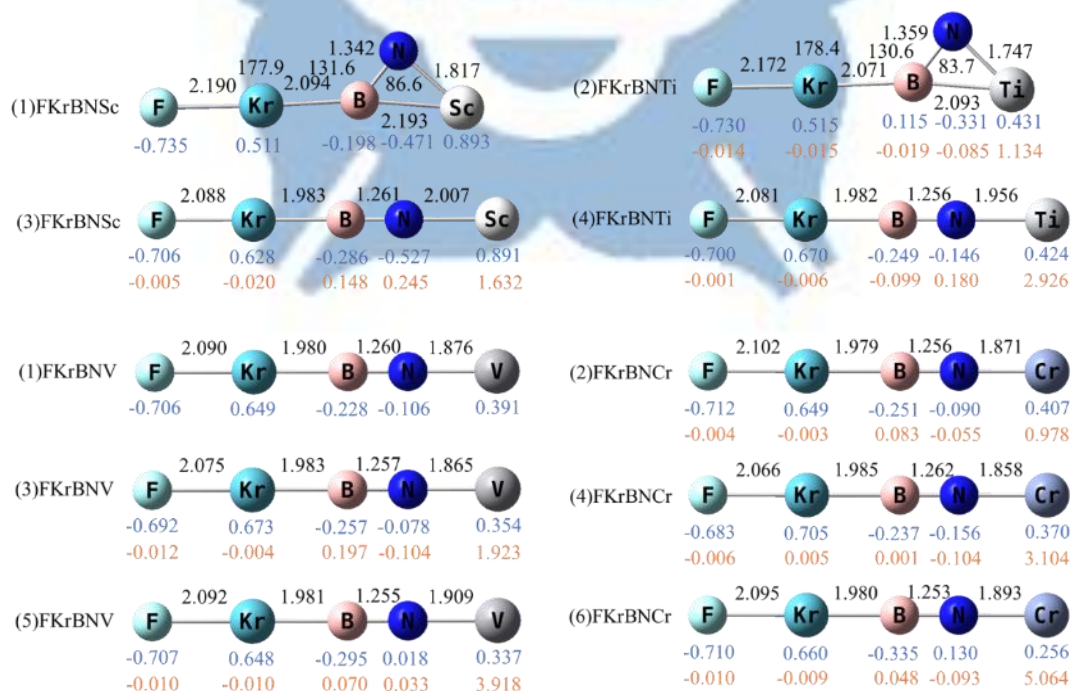


圖 1.2 (n) FKrBNM (n = FKrBNM 的多重態 ; M = Sc ~ Zn 3d 過渡金屬)不同多重態的結構(黑色字: 鍵長(Å)和角度(°); 藍色字: 原子電荷密度 ; 橘色字: 原子自旋電子密度)(理論方法: τ -HCTHhyb/aug-cc-pVTZ)



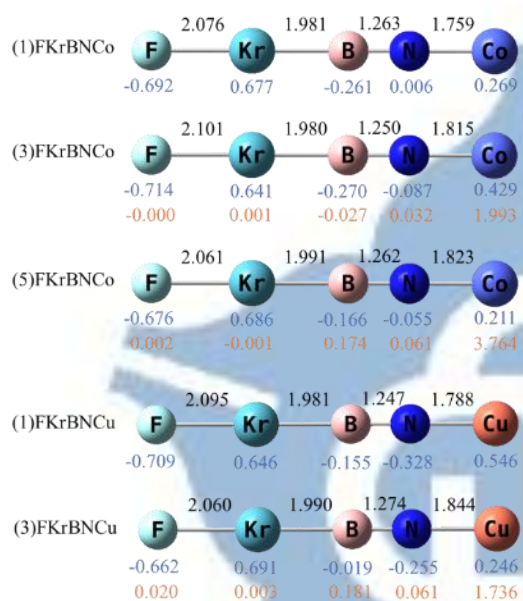
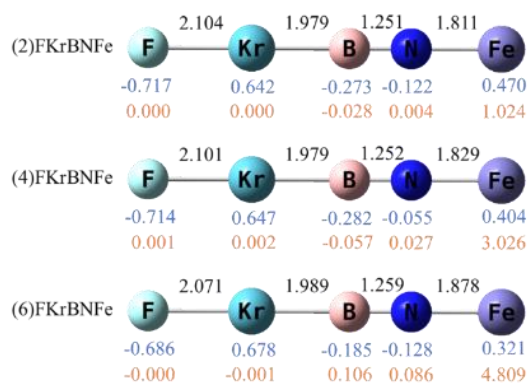
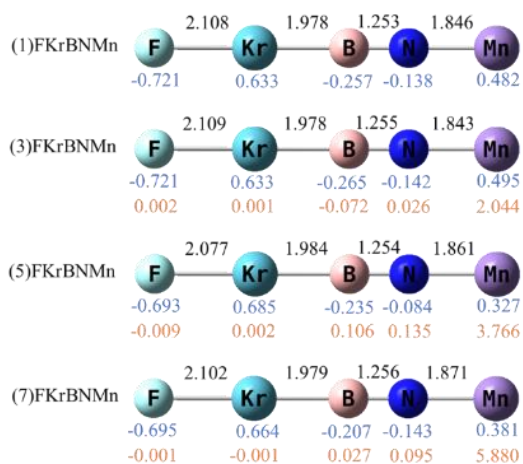
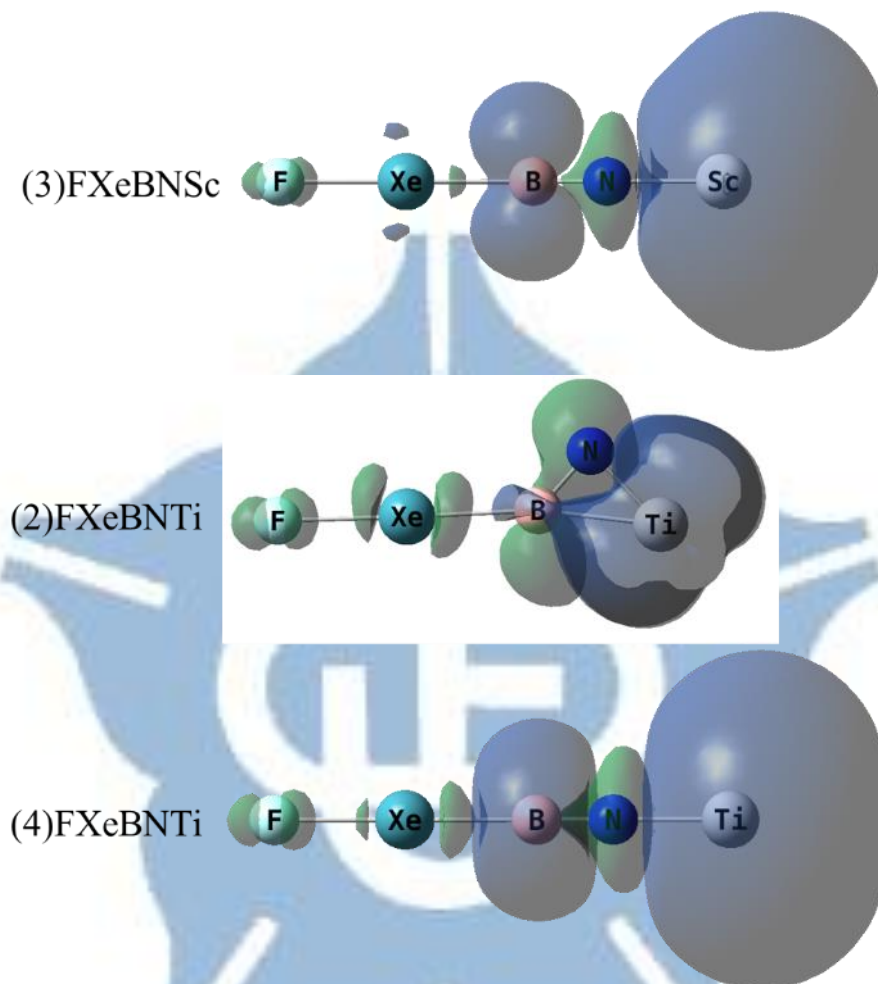
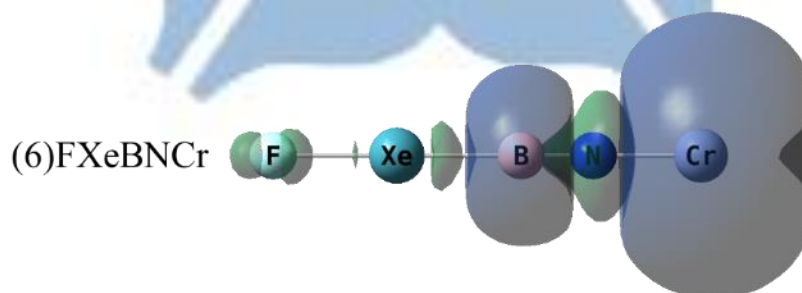
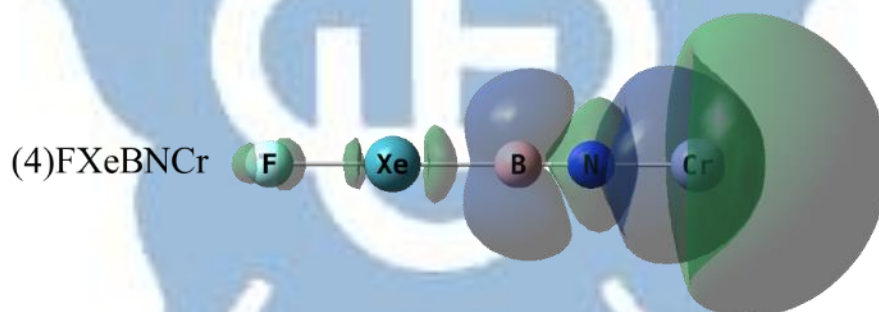
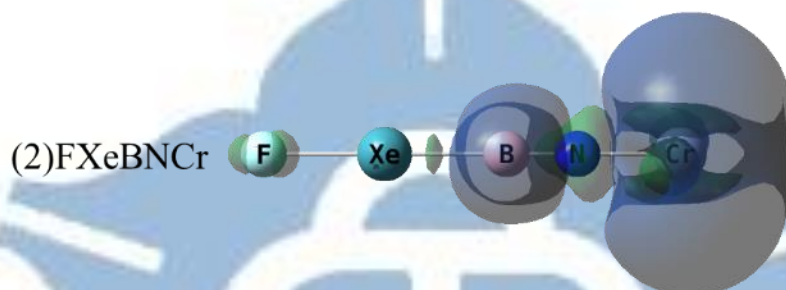
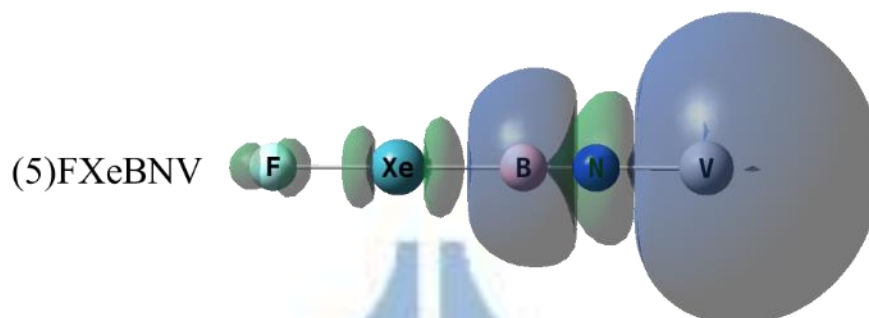
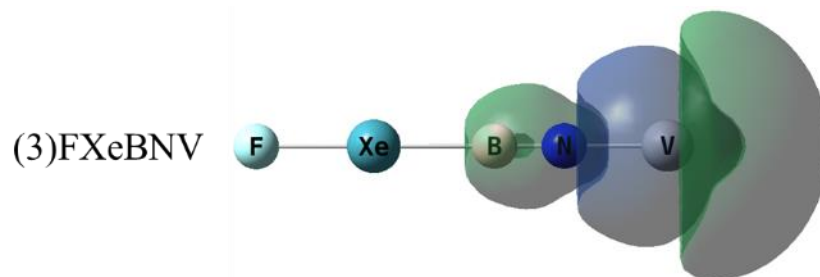
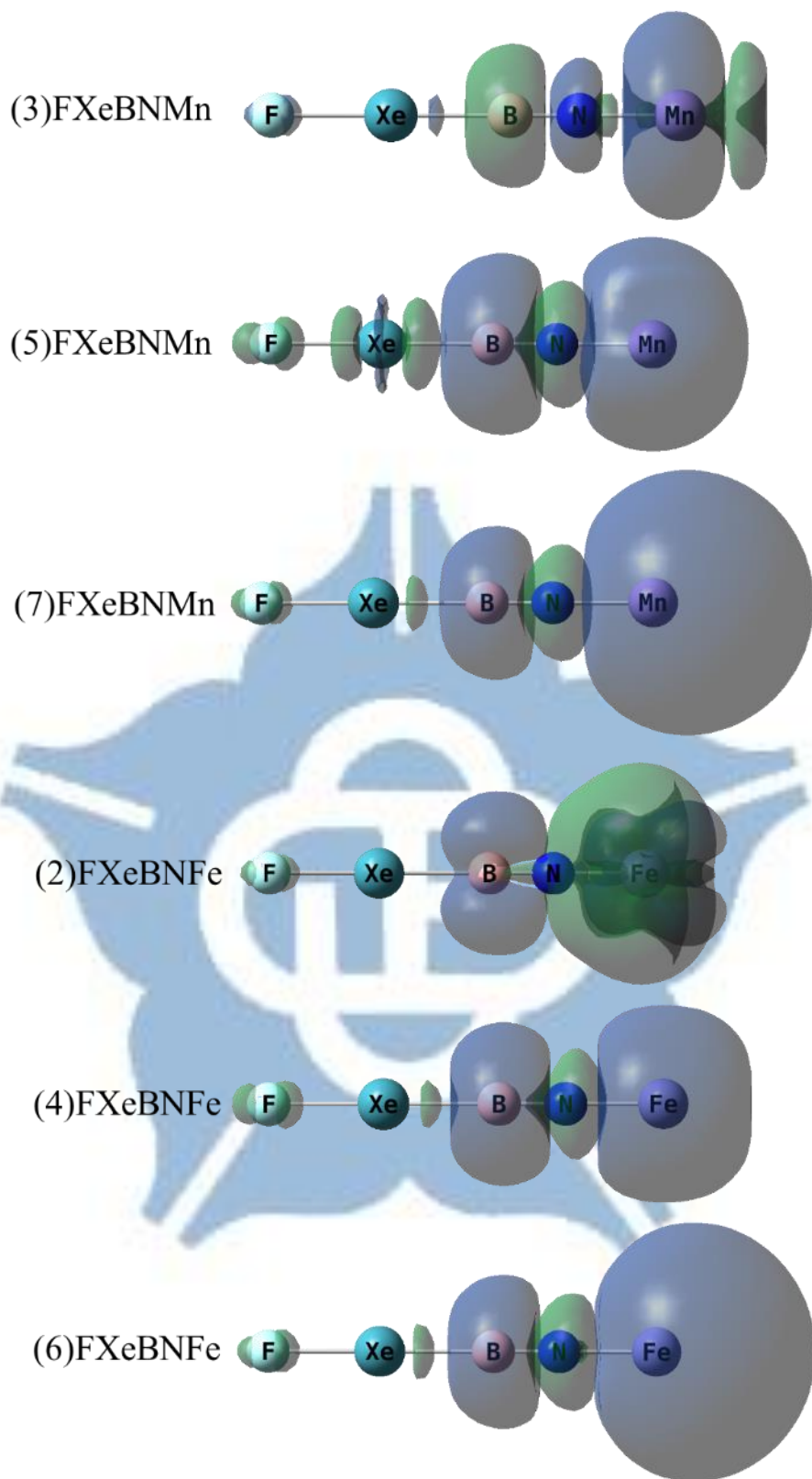


圖 1.3 (n) FXeBNM ($n = \text{FXeBNM}$ 的多重態 ; $M = \text{Sc} \sim \text{Zn}$ 3d 過渡金屬) 不同多重態的自旋電子密度圖(藍色部分: α 自旋電子密度 ; 綠色部分: β 自旋電子密度) (理論方法: $\tau\text{-HCTHhyb/aug-cc-pVTZ}$)







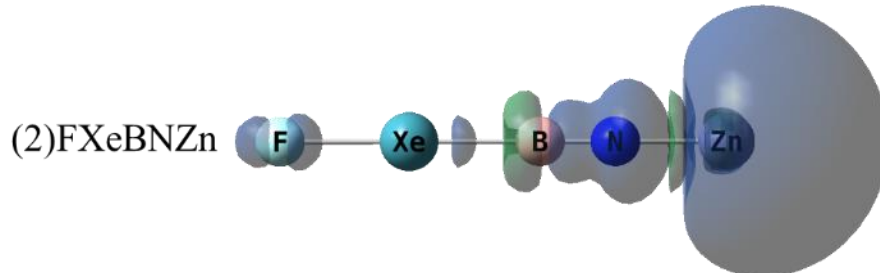
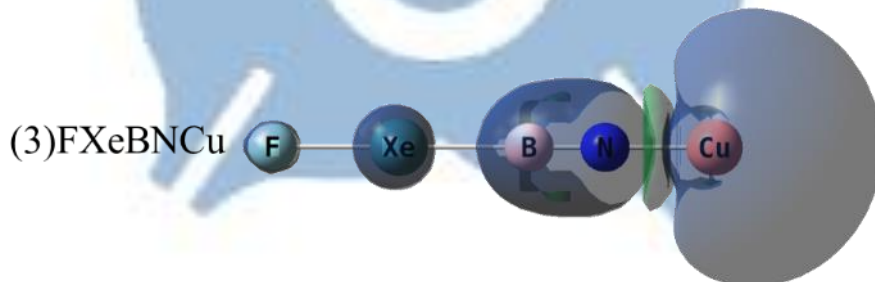
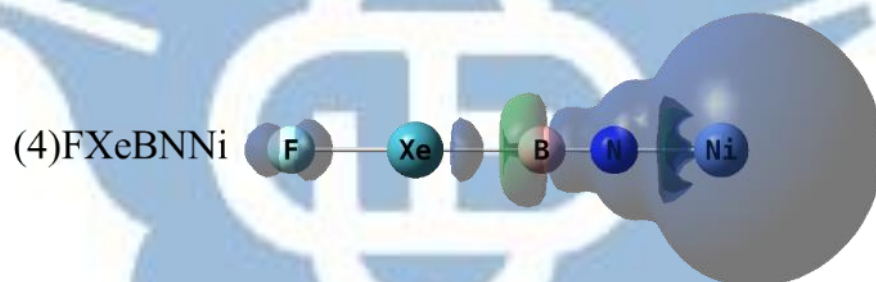
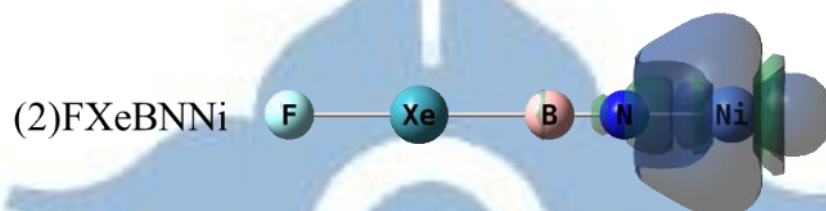
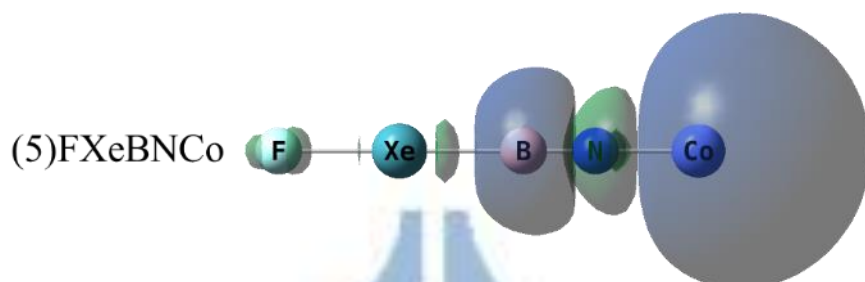
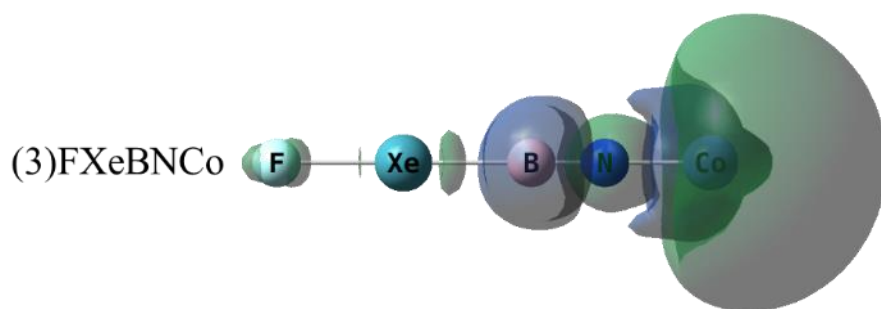
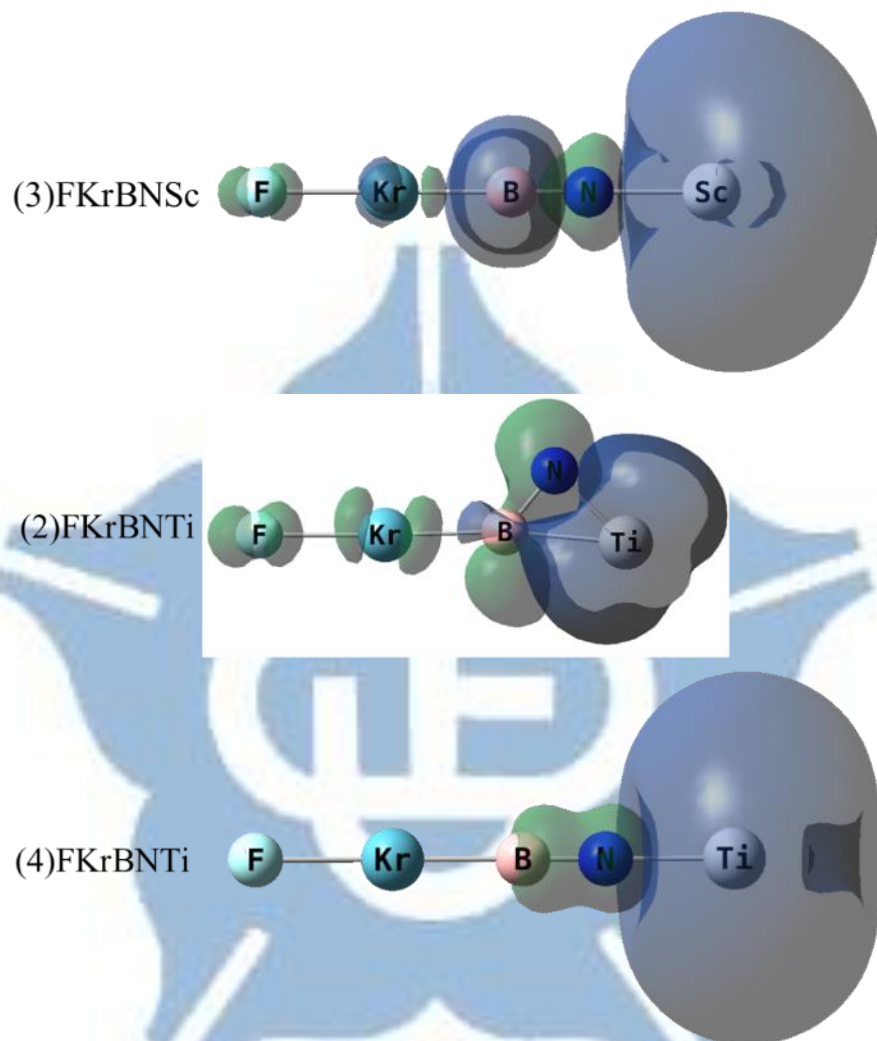
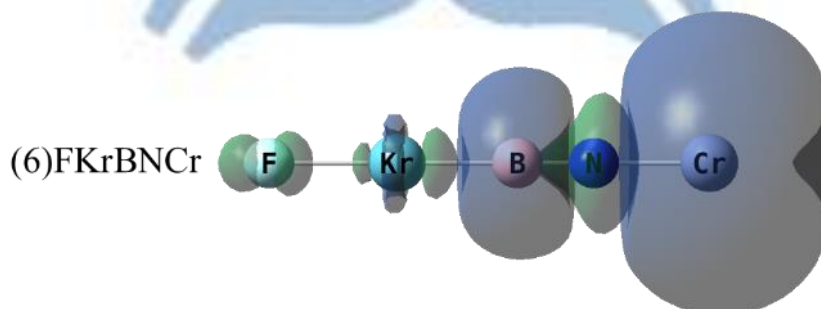
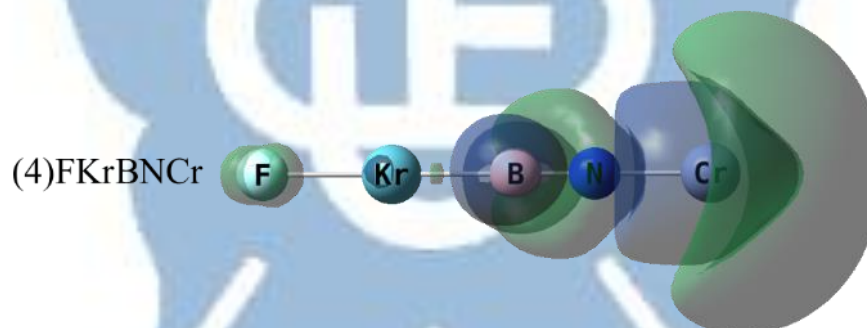
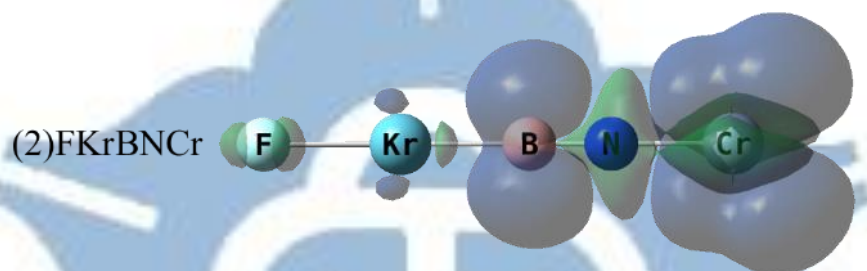
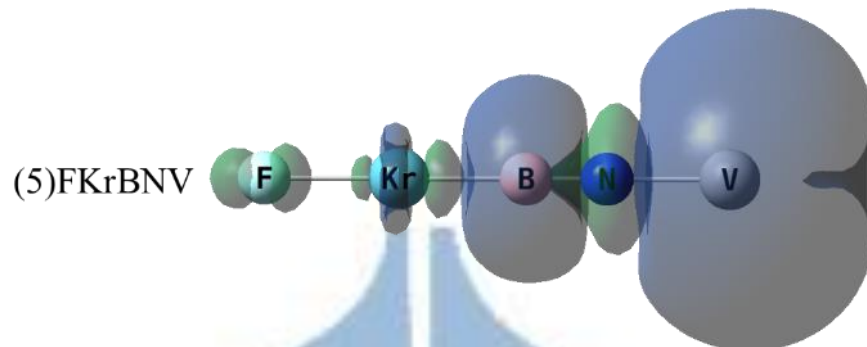
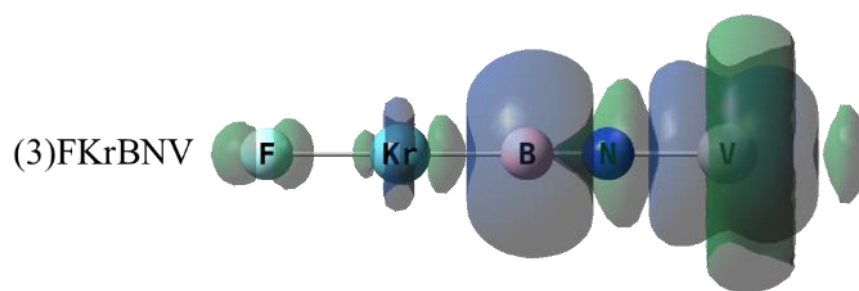
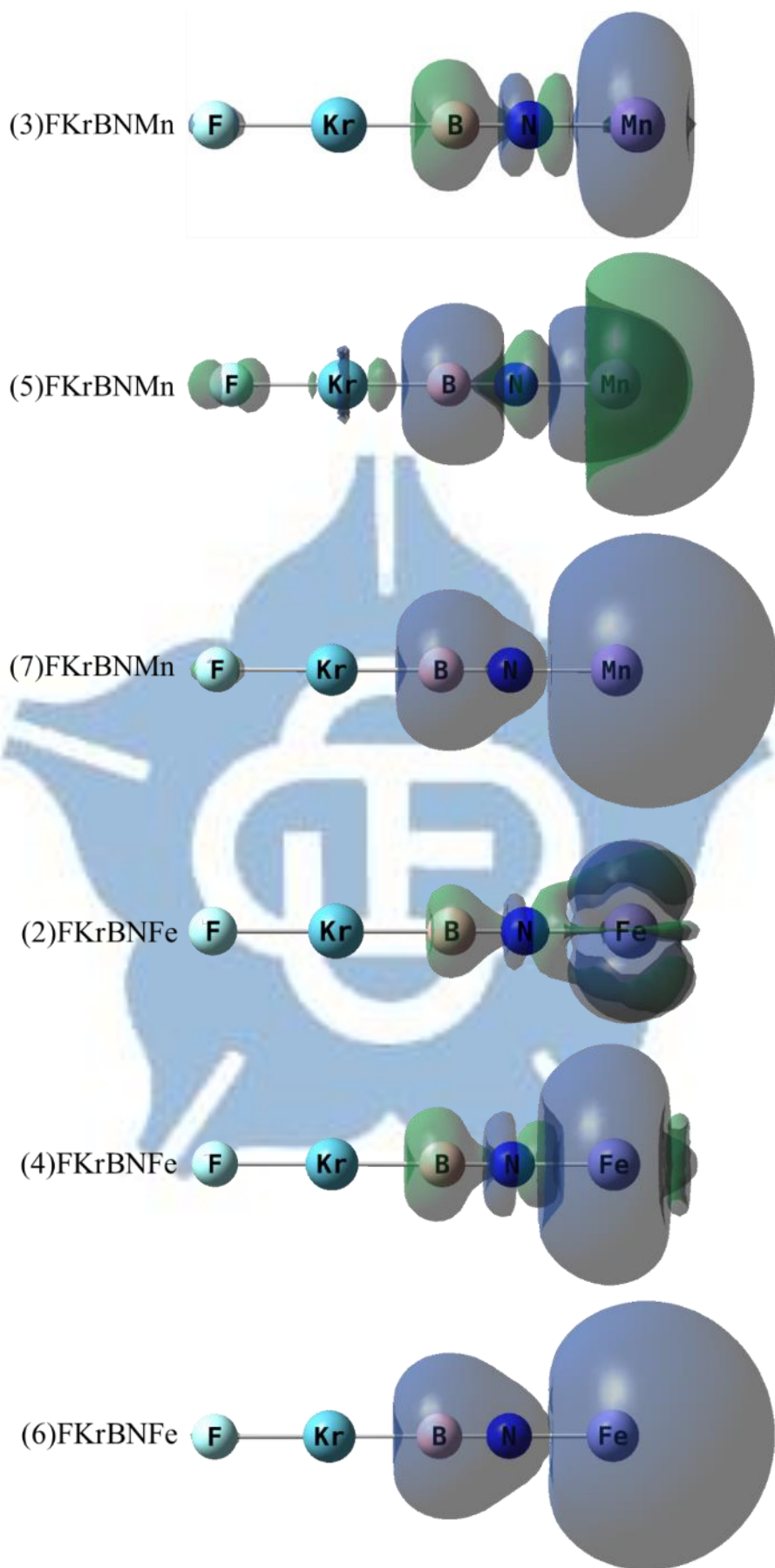
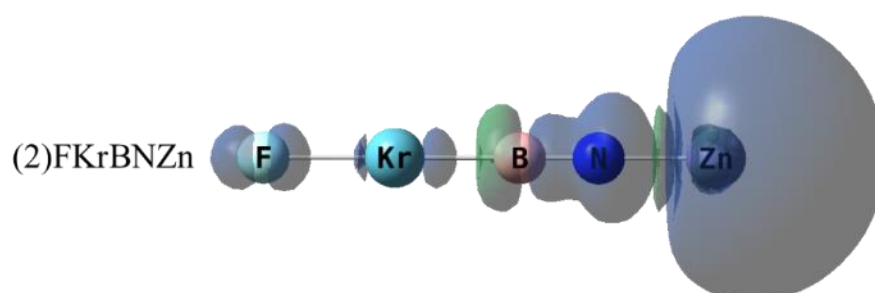
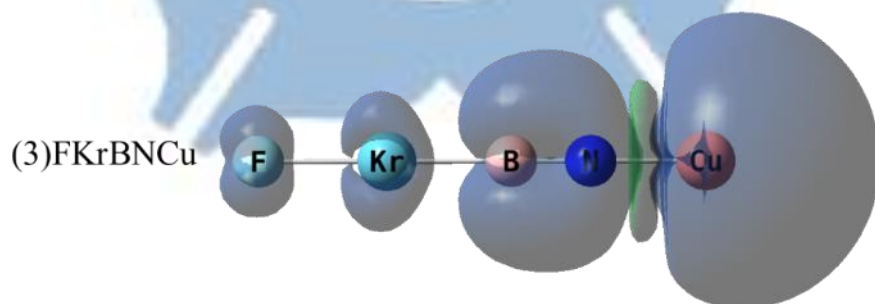
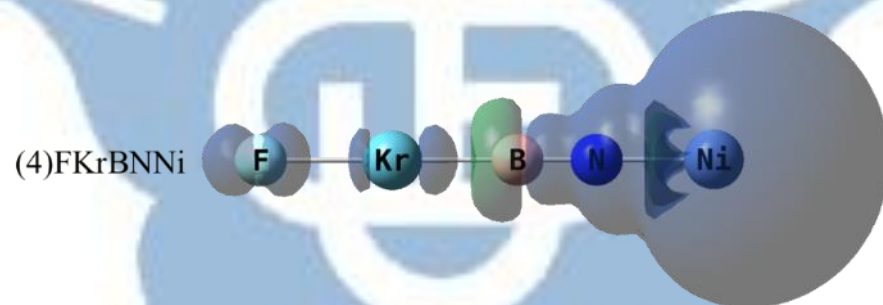
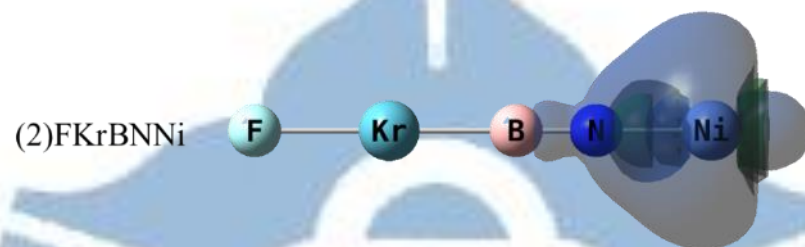
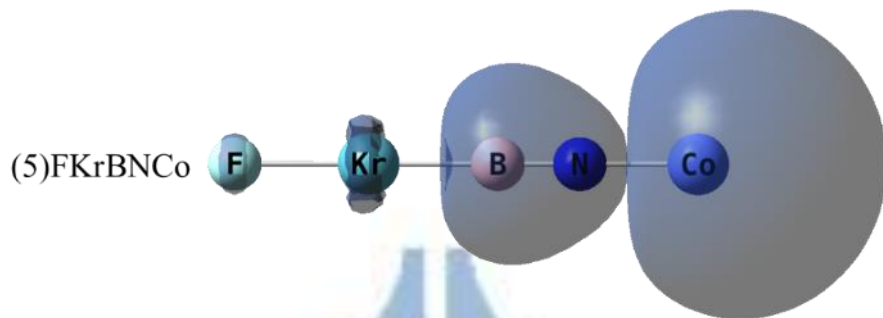
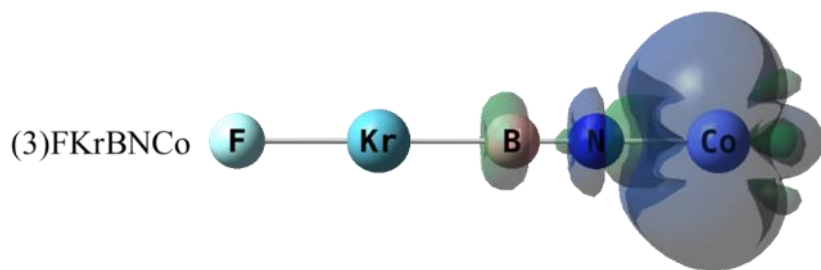


圖 1.4 (n) FKrBNM ($n = \text{FKrBNM}$ 的多重態 ; $M = \text{Sc} \sim \text{Zn}$ 3d 過渡金屬) 不同多重態的自旋電子密度圖(藍色部分: α 自旋電子密度 ; 綠色部分: β 自旋電子密度) (理論方法: $\tau\text{-HCTHhyb/aug-cc-pVTZ}$)









第二章 Theoretical Study on Noble Gas Molecules Containing 4d Transition Metal Atoms

2.1 摘要

我們利用曾預測 FNgBNR (Ng = Xe、Kr、Ar ; R = H、F、CH₃、OH) 的結構結合 3d 過渡金屬，我們設計出含 3d 過渡金屬的鈍氣化合物 FNgBNM (Ng = Xe、Kr ; M = Sc ~ Zn 3d 過渡金屬)。我們以理論方法預測 FNgBNM 擁有多種多重態，並且 FNgBNM 最低能量的多重態之線性分解能量大概為 10 kcal/mol 以上，而大部分的彎曲分解能量大概為 10 kcal/mol 以上。我們認為 FNgBNM 最低能量的多重態可能穩定存在，並且大部分具有動力學性質穩定。

本研究嘗試以 FNgBNM 的結構中 3d 過渡金屬替換為 4d 過渡金屬設計出 FNgBNQ (Ng = Xe、Kr ; Q = Y ~ Cd 4d 過渡金屬)，預測不同週期的過渡金屬對於 FNgBNQ 的結構和穩定性的影響。

理論計算結果顯示，FNgBNQ 最低能量的多重態之線性分解能量大概為 13 kcal/mol 以上，少部分 FNgBNQ 最低能量的多重態之彎曲分解能量大概為 19 kcal/mol 以上。我們預測 FNgBNQ 能穩定存在且部分擁有動力學穩定性。

2.2 前言

我們過去以理論方法預測的穩定鈍氣化合物¹⁻⁷，他們高重態的計算結果都為結構分解或不穩定。我們希望預測鈍氣化合物擁有高重態且穩定，所以我們嘗試在含鈍氣的化合物中鍵結上過渡金屬，我們預期鈍氣化合物可能擁有高重態。

我們利用過去預測 FNgBNR (Ng = Ar、Kr、Xe ; R = H、CH₃、CCH、CHCH₂、F、OH)¹ 的結構與 3d 過渡金屬結合，我們設計出 FNgBNM (Ng = Kr、Xe ; M = Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn) 含 3d 過渡金屬的鈍氣化合物。我們以理論計算預測 FNgBNM 擁有多種高重態。FXeBNM 和 FKrBNM 最低能量的多重態之線性分解能量分別大概為 40 和 10 kcal/mol 以上，FNgBNM 最低能量的多重態可能穩定存在。由於元素週期表中 4d 過渡金屬與上一週期的 3d 過渡金屬的電子結構特性相似，所以我以 FNgBNM 的結構中 3d 過渡金屬替換為 4d 過渡金屬延伸出 FNgBNQ (Ng = Kr、Xe ; M = Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd) 含 4d 過渡金屬的鈍氣化合物，Ng 為鈍氣 Xe、Kr，而 Q 為 4d 過渡金屬。我們預測 FNgBNQ 含不同過渡金屬可能的多重態，並且研究不同多重態的能量差異和穩定性。

根據過去的研究，我們預測含過渡金屬的鈍氣化合物擁有兩種主要分解反應路徑，分別為分解路徑(一) FNgBNQ → F + Ng + BNQ 和

分解路徑(二) $\text{FNgBNQ} \rightarrow \text{Ng} + \text{FBNQ}$ 。分解路徑(一)稱為線性分解反應，用於判斷 FNgBNQ 是否穩定存在。分解路徑(二)稱為彎曲分解反應，一般為大量放熱反應，我們認為分解路徑(二)存在高反應能障使反應不容易進行。

我們使用曾預測 FNgBNM 含 3d 過渡金屬鈍氣化合物的 $\tau\text{-HCTHhyb}$ ⁸ 和 CCSD(T) ⁹ 方法預估 4d 過渡金屬原子不同多重態的能量排序，並與實驗值比較。表 2.9 為 $\tau\text{-HCTHhyb}$ 和 CCSD(T) 方法搭配基底 aug-cc-pVTZ 計算 4d 過渡金屬原子不同多重態的能量排序。我們從結果知道， $\tau\text{-HCTHhyb}$ 和 CCSD(T) 方法預估 4d 過渡金屬原子不同多重態的相對能量與實驗值相差 50.7 和 51.7 以下誤差不小，但是 4d 過渡金屬原子不同多重態的能量排序與實驗值的幾乎相同，所以我們使用 $\tau\text{-HCTHhyb}$ 和 CCSD(T) 方法預測 FNgBNQ 不同多重態的能量排序和穩定性。

2.3 計算方法

我們使用預測含 3d 過渡金屬的 FNgBNM 之理論方法和基底函數計算含 4d 過渡金屬的 FNgBNQ 之不同多重態和可能分解路徑以獲得結構和能量。本研究選擇 density functional theory (DFT)^{10,11} 方法中的 τ -HCTHhyb 計算不同多重態的 FNgBNQ 與它們的線性分解產物、彎曲分解能障和產物，並且做 intrinsic reaction coordinate (IRC) 計算。我們也對最佳化結構做 coupled-cluster (CC) method 的 CCSD(T) 單點計算以獲得較準確的能量和不同多重態間的能量排序。基底函數我們搭配 Dunning's correlation consistent basis set 的 aug-cc-pVTZ¹²⁻¹⁵。研究中運用的化學計算軟體為 Gaussian 09 D.01¹⁶ 程式。

2.4 結果與討論

2.4.1 *FXeBNQ* 不同多重態的相對能量

表 2.1 為 *FXeBNQ* 在不同多重態的相對能量，*FXeBNQ* 不同多重態的相對能量能量相對於 *FXeBNQ* 最低能量的多重態之能量。

從表 2.1 的結果顯示，大部分 *FXeBNQ* 擁有多種的多重態，例如：*FXeBNY* 擁有兩種多重態，*FXeBNSY* 擁有的兩種多重態分別為單重態和三重態。不同 4d 過渡金屬 *FXeBNQ* 擁有的多重態種類中，擁有一種多重態的有 *FXeBNAg* 和 *FXeBNCd*；擁有兩種的有 *FXeBNY*、*FXeBNZr* 和 *FXeBNPd*；擁有三種的有 *FXeBNNb*、*FXeBNMo*、*FXeBNRu* 和 *FXeBNRh*；擁有四種的有 *FXeBNTc*。除了 *FXeBNAg* 和 *FXeBNCd* 擁有的多重態只有一種，*FXeBNAg* 和 *FXeBNCd* 擁有的多重態分別為單重態和二重態，其它 *FXeBNQ* 擁有至少兩種以上的多重態，多重態種類最多為 *FXeBNTc* 擁有四個多重態，*FXeBNTc* 擁有的四種多重態分別為單重態、三重態、五重態和七重態。根據元素週期表中 4d 過渡金屬排列由左到右，Y 到 Tc 擁有的多重態種類從兩種慢慢增加到四種，之後 Tc 至 Cd 擁有的多重態種類從四種漸漸減少到一種。

不同多重態 *FXeBNQ* 的相對能量中，*FXeBNY* 擁有單重態和三重態，最低能量的多重態為單重態，三重態的相對能量為 26.1 kcal/mol。

FXeBNZr 擁有二重態和四重態，最低能量的多重態為二重態，四重態的相對能量為 21.3 kcal/mol。FXeBNNb 擁有單重態、三重態和五重態，最低能量的多重態為三重態，單重態和五重態的相對能量分別為 12.6 和 16.2 kcal/mol。FXeBNMo 擁有二重態、四重態和六重態，最低能量的多重態為六重態，二重態和四重態的相對能量分別為 26.7 和 13.1 kcal/mol。FXeBNTc 擁有單重態、三重態、五重態和七重態，最低能量的多重態為七重態，單重態、三重態和五重態的相對能量分別為 72.0、52.6 和 6.3 kcal/mol。FXeBNRu 擁有二重態、四重態和六重態，最低能量的多重態為四重態，二重態和六重態的相對能量分別為 55.0 和 32.2 kcal/mol。FXeBNRh 擁有單重態、三重態和五重態，最低能量的多重態為三重態，單重態和五重態的相對能量分別為 13.1 和 59.4 kcal/mol。FXeBNPd 擁有二重態和四重態，最低能量的多重態為二重態，四重態的相對能量為 66.4 kcal/mol。FXeBNAg 和 FXeBNCd 分別只擁有單重態和二重態。不同多重態 FXeBNQ 的能量差異中，最小的能量差異為五重態與七重態 FXeBNTc，五重態和七重態 FXeBNTc 的能量差異為相差 6.3 kcal/mol，而最大的能量差異為單重態和七重態 FXeBNTc，單重態和七重態 FXeBNTc 的能量差異為相差 72.0 kcal/mol。

2.4.2 不同多重態 FXeBNQ 的結構

圖 2.1 為 FXeBNQ 在不同多重態的結構。從圖 2.1 的 FXeBNQ 結構我們發現，二重態 FXeBNZr、單重態和三重態 FXeBNNb、二重態 FXeBNMo 的結構在 BNQ 部份形成不規則三角形結構為彎曲型，我們稱此 FXeBNQ 的結構為彎曲型，其它 FXeBNQ 的結構為直線狀且沒有彎曲，我們稱其它 FXeBNQ 的結構為直線型。直線型 FXeBNQ 的 F-Xe、Xe-B、B-N 和 N-Q 鍵長分別大概為 2.1 Å、2.1 Å、1.2 Å 和 1.9 Å 左右，直線型 FXeBNQ 不同多重態的 F-Xe、Xe-B、B-N 和 N-Q 鍵長差異範圍分別為 0.000 ~ 0.037 Å、0.001 ~ 0.020 Å、0.000 ~ 0.027 Å 和 0.008 ~ 0.134 Å。相同多重態而不同 4d 過渡金屬 Q 原子的 F-Xe、Xe-B、B-N 和 N-Q 鍵長差異範圍為 0.000 ~ 0.035 Å、0.000 ~ 0.013 Å、0.000 ~ 0.017 Å 和 0.001 ~ 0.243 Å。我們認為直線型 FXeBNQ 的多重態和 4d 過渡金屬對 F-Xe、Xe-B 和 B-N 鍵長影響較小，但是對 N-Q 鍵長影響較大，並且不同 4d 過渡金屬對 N-Q 鍵長有明顯影響。

彎曲型 FXeBNQ 的結構與直線型 FXeBNQ 的不同在於 B-N 和 N-Q 鍵長之間的 \angle BNQ 鍵角彎曲為 79.6 ~ 87.4 度，並且 B 和 4d 過渡金屬 Q 原子可以形成 B-Q 鍵結，B-Q 鍵長大概範圍為 2.067 ~ 2.262 Å。彎曲型 FXeBNQ 的 F-Xe、Xe-B、B-N 和 N-Q 鍵長範圍分別為 2.185 ~ 2.200 Å、2.222 ~ 2.252 Å、1.352 ~ 1.428 Å 和 1.773 ~ 1.870 Å。

2.4.3 影響不同多重態 FXeBNQ 能量的因素

直線型 FXeBNQ 不同多重態的 F-Xe、Xe-B 和 B-N 鍵長差異較小，雖然在 N-Q 鍵長差異範圍為 0.008 ~ 0.134 Å 差異不小，但是不同多重態 FXeBNQ 的能量差異範圍為 6.3 ~ 72.0 kcal/mol 變化太大，所以我們認為結構的變化不是影響直線型 FXeBNQ 不同多重態的能量之主要因素。由於我們改變 FXeBNQ 的多重態以得到不同多重態 FXeBNQ 的結構和能量，而多重態的改變可能對 FXeBNQ 的自旋造成影響，所以我們檢查直線型 FXeBNQ 不同多重態下各原子的自旋電子密度。由於單重態 FXeBNQ 的自旋為零，所以沒有討論單重態 FXeBNQ 各別原子的自旋電子密度。FXeBNQ 不同多重態的 F、Xe、B、N 和 4d 過渡金屬 Q 原子的自旋電子密度範圍分別為 -0.009 ~ 0.042、-0.017 ~ 0.006、-0.017 ~ 0.285、-0.140 ~ 0.290 和 0.777 ~ 5.673。從前面的數據知道，F、Xe、B 和 N 原子的自旋電子密度變化較小，而 4d 過渡金屬 Q 原子的自旋電子密度變化明顯，並且從圖 2.3 為 FXeBNQ 不同多重態的自旋電子密度圖中我知道，非單重態 FXeBNQ 的 α 自旋電子密度主要集中在 4d 過渡金屬 Q 原子周圍，所以我們認為 FXeBNQ 擁有不同多重態主要由於 Q 原子的自旋電子密度改變，Q 原子的自旋電子密度改變也可能造成不同多重態 FXeBNQ 的能量差異的主要原因。

2.4.4 FXeBNQ 最低能量的多重態之線性分解能量

FXeBNQ 線性分解反應為分解路徑(一) $\text{FNgBNQ} \rightarrow \text{F} + \text{Ng} + \text{BNQ}$ ，Ng 為鈍氣 Xe、Kr，而 Q 為 4d 過渡金屬。大部分 FXeBNQ 擁有兩條線性分解路徑，差異在線性分解產物 BNQ 的多重態不同。表 2.2 為不同多重態 BNQ 對應的線性分解能量，不同多重態 BNQ 對應的線性分解能量相對於 FXeBNQ 最低能量的多重態之能量。由於我們認為 FXeBNQ 最低能量的多重態存在於環境中的比例相較於其它多重態的多，所以我們只考慮 FXeBNQ 最低能量的多重態之線性分解能量、彎曲分解能障和彎曲分解能量。

從表 2.2 的結果顯示，FXeBNQ 最低能量的多重態線性分解產物 BNQ 對應的線性分解能量中，FXeBNY 最低能量的多重態為單重態，單重態 FXeBNY 線性分解產物 BNY 的多重態為二重態，二重態 BNY 對應的線性分解能量為 44.9 kcal/mol。FXeBNZr 最低能量的多重態為二重態，二重態 FXeBNZr 線性分解產物 BNZr 可能的多重態為單重態和三重態，單重態和三重態 BNZr 對應的線性分解能量為 28.5 和 24.2 kcal/mol，三重態 BNZr 對應的線性分解能量為最低。FXeBNNb 最低能量的多重態為三重態，三重態 FXeBNNb 線性分解產物 BNNb 可能的多重態為二重態和四重態，二重態和四重態 BNNb 對應的線性分解能量為 63.5 和 44.6 kcal/mol，四重態 BNNb 對應的線性分解能量為最低。FXeBNMo 最低能量的多重態為六重態，六重態 FXeBNMo

線性分解產物 BNMo 的多重態為五重態，五重態 BNMo 對應的線性分解能量為 64.4 kcal/mol。FXeBNTc 最低能量的多重態為七重態，七重態 FXeBNTc 線性分解產物 BNTc 可能的多重態為六重態和八重態，六重態和八重態 BNTc 對應的線性分解能量為 53.7 和 56.4 kcal/mol，六重態 BNTc 對應的線性分解能量為最低。FXeBNRu 最低能量的多重態為四重態，四重態 FXeBNRu 線性分解產物 BNRu 可能的多重態為三重態和五重態，三重態和五重態 BNRu 對應的線性分解能量為 38.9 和 78.7 kcal/mol，三重態 BNRu 對應的線性分解能量為最低。FXeBNRh 最低能量的多重態為三重態，三重態 FXeBNRh 線性分解產物 BNRh 可能的多重態為二重態和四重態，二重態和四重態 BNRh 對應的線性分解能量為 99.3 和 62.0 kcal/mol，四重態 BNRh 對應的線性分解能量為最低。FXeBNPd 最低能量的多重態為二重態，二重態 FXeBNPd 線性分解產物 BNPd 可能的多重態為單重態和三重態，單重態和三重態 BNPd 對應的線性分解能量為 49.4 和 59.5 kcal/mol，單重態 BNPd 對應的線性分解能量為最低。FXeBNAg 擁有的多重態只有單重態，單重態 FXeBNAg 線性分解產物 BNAg 的多重態為二重態，二重態 BNAg 對應的線性分解能量為 59.3 kcal/mol。FXeBNCd 擁有的多重態只有二重態，二重態 FXeBNCd 線性分解產物 BNCd 的多重態為單重態，單重態 BNCd 對應的線性分解能量為 67.5 kcal/mol。

FXeBNQ 最低能量的多重態之線性分解能量大概為 24 kcal/mol 以上，我們認為 FXeBNQ 最低能量的多重態可能穩定存在。

2.4.5 FXeBNQ 最低能量的多重態之彎曲分解能障

表 2.3 為不同多重態 FXeBNQ 的彎曲分解能障。不同多重態 FXeBNQ 的彎曲分解能障相對於 FXeBNQ 最低能量的多重態之能量。

從表 2.3 的結果顯示，FXeBNQ 最低能量的多重態之彎曲分解能障中，FXeBNY、FXeBZr、FXeBNNb 和 FXeBNTc 最低能量的多重態分別為單重態、二重態、三重態和七重態，由於我們還沒有找到它們的彎曲分解能障，所以沒有討論他們的彎曲分解能障。FXeBNMo 最低能量的多重態為六重態，六重態 FXeBNTi 的彎曲分解能障為 29.7 kcal/mol。FXeBNRu 最低能量的多重態為四重態，四重態 FXeBNRu 的彎曲分解能障為 28.4 kcal/mol。FXeBNRh 最低能量的多重態為四重態，四重態 FXeBNRh 的彎曲分解能障為 28.7 kcal/mol。FXeBNPd 最低能量的多重態為二重態，二重態 FXeBNPd 的彎曲分解能障為 28.9 kcal/mol。FXeBNAg 最低能量的多重態為單重態，單重態 FXeBNAg 的彎曲分解能障為 28.1 kcal/mol。FXeBNCd 最低能量的多重態為二重態，二重態 FXeBNCd 的彎曲分解能障為 28.8 kcal/mol。除了我們還沒有找到單重態 FXeBNY、二重態 FXeBZr、三重態

FXeBNNb 和七重態 FXeBNTc 的彎曲分解能障，其他 4d 過渡金屬 FXeBNQ 最低能量的多重態之彎曲分解能障大概為 28 kcal/mol 以上，我們認為其他 4d 過渡金屬 FXeBNQ 最低能量的多重態具有動力學穩定性。

2.4.6 FXeBNQ 最低能量的多重態之彎曲分解能量

FXeBNQ 的彎曲分解反應為分解路徑(二) FNgBNQ \rightarrow Ng + FBNQ，Ng 為鈍氣 Xe、Kr，而 Q 為 4d 過渡金屬。表 2.4 為不同多重態 FXeBNQ 的彎曲分解能量。不同多重態 FXeBNQ 的彎曲分解能量相對於 FXeBNQ 的最低能量多重態之能量。

從表 2.4 的結果顯示，FXeBNQ 最低能量的多重態之彎曲分解能量中，FXeBNSc 最低能量的多重態為單重態，由於我們還沒有找到單重態 FXeBNY、二重態 FXeBZr、三重態 FXeBNNb 和七重態 FXeBNTc 的彎曲分解能障，所以我們沒討論它們的彎曲分解能量。FXeBNMo 最低能量的多重態為六重態，六重態 FXeBNMo 的彎曲分解能量為-101.2 kcal/mol。FXeBNRu 最低能量的多重態為四重態，四重態 FXeBNRu 的彎曲分解能量為-110.9 kcal/mol。FXeBNRh 最低能量的多重態為三重態，三重態 FXeBNRh 的彎曲分解能量為-91.9 kcal/mol。FXeBNPd 最低能量的多重態為二重態，二重態 FXeBNPd 的彎曲分解能量為-98.4 kcal/mol。FXeBNAg 擁有的多重態只有單重

態，單重態 FXeBNAg 擁有的彎曲分解能量為-98.3 kcal/mol。

FXeBNCd 擁有的多重態只有二重態，二重態 FXeBNCd 的彎曲分解能量為-100.9 kcal/mol。FXeBNQ 最低能量的多重態之彎曲分解能量大概為-91 kcal/mol 以上。由於鈍氣原子與其它原子或分子的鍵結較弱，我們預期 FNgBNQ 的彎曲分解反應為放熱反應，所以部份 FXeBNQ 最低能量的多重態之彎曲分解能量為負值。

2.4.7 FKrBNQ 與 FXeBNQ 不同多重態的能量差異

我們對 FXeBNQ 的結構中鈍氣 Xe 原子替換成 Kr 原子延伸出 FKrBNQ，並且與 FXeBNQ 比較了解鈍氣 Ng 原子的不同對 FNgBNQ 的結構和穩定性影響。

表 2.5 為 FKtBNQ 在不同多重態的相對能量，FKrBNQ 不同多重態的相對能量能量相對於 FKrBNQ 最低能量的多重態之能量。

從表 2.5 的結果顯示，不同 4d 過渡金屬 FKrBNQ 擁有的多重態種類中，擁有一種多重態的有 FKrBNAg 和 FKrBNCd；擁有兩種的有 FKrBNY、FKrBNZr 和 FKrBNPd；擁有三種的有 FKrBNNb、FKrBNMo、FKrBNRu 和 FKrBNRh；擁有四種的有 FKrBNTc。除了 FXeBNAg 和 FXeBNCd 擁有的多重態只有一種，FXeBNAg 和 FXeBNCd 擁有的多重態分別為單重態和二重態，其它 FXeBNQ 擁有

至少兩種以上的多重態，多重態種類最多為 FXeBNTc 擁有四個多重態，FXeBNTc 擁有的四種多重態分別為單重態、三重態、五重態和七重態。

不同多重態 FKrBNQ 的相對能量中，FKrBNY 擁有單重態和三重態，最低能量的多重態為單重態，三重態 FKrBNY 的相對能量為 25.5 kcal/mol。FKrBNZr 擁有二重態和四重態，最低能量的多重態為二重態，四重態 FKrBNZr 的相對能量為 25.6 kcal/mol。FKrBNNb 擁有單重態、三重態和五重態，最低能量的多重態為單重態，三重態和五重態 FKrBNNb 的相對能量分別為 32.5 和 8.4 kcal/mol。FKrBNMo 擁有二重態、四重態和六重態，最低能量的多重態為六重態，二重態和四重態 FKrBNMo 的相對能量分別為 17.0 和 11.4 kcal/mol。

FXeBNTc 擁有單重態、三重態、五重態和七重態，最低能量的多重態為七重態，單重態、三重態和五重態 FKrBNTc 的相對能量分別為 68.6、52.4 和 6.8 kcal/mol。FKrBNRu 擁有二重態、四重態和六重態，最低能量的多重態為四重態，二重態和六重態 FKrBNRu 的相對能量分別為 51.3 和 33.4 kcal/mol。FKrBNRh 擁有單重態、三重態和五重態，最低能量的多重態為三重態，單重態和五重態 FKrBNRh 的相對能量分別為 13.5 和 56.9 kcal/mol。FKrBNPd 擁有二重態和四重態，最低能量的多重態為二重態，四重態 FKrBNPd 的相對能量為 71.6

kcal/mol。FKrBNAg 只擁有單重態。FKrBNCd 只擁有二重態。不同多重態 FKrBNQ 的能量差異中，最小的能量差異為五重態與七重態 FKrBNTc，五重態與七重態 FKrBNTc 的能量差異為相差 6.8 kcal/mol，而最大的能量差異為單重態和七重態 FXeBNTc，單重態和七重態 FXeBNTc 的能量差異為相差 68.6 kcal/mol。

FXeBNQ 與 FKrBNQ 相同多重態和 4d 過渡金屬的相對能量比較中，FXeBNN 和 FKrBNNb 最低能量的多重態各別為三重態和單重態不相同。FXeBNNb 和 FKrBNNb 的單重態、三重態和五重態的相對能量分別為 12.6、0.0、16.2 和 0.0、32.5、8.4 kcal/mol，FXeBNNb 與 FKrBNNb 的單重態、三重態和五重態的相對能量差異分別為相差 12.6、32.5 和 7.8 kcal/mol。大部分 FXeBNQ 與 FKrBNQ 相同 4d 過渡金屬而不同多重態間的相對能量順序相同。大部分 FXeBNQ 和 FKrBNQ 相同多重態和 4d 過渡金屬的相對能量差異範圍為相差 0.0 ~ 5.2 kcal/mol。除了 FNgBNNb 相同多重態的相對能量差異明顯，鈹氣原子的不同對大部分 FNgBNQ 相同多重態和 4d 過渡金屬的相對能量影響不大。

2.4.8 *FKrBNQ* 與 *FXeBNQ* 不同多重態的結構差異

圖 2.2 為 FKrBNQ 不同多重態的結構。從圖 2.2 的 FKrBNQ 結構我們發現，二重態 FKrBNZr、單重態 FKrBNNb、二重態 FKrBNMo

的結構在 BNQ 部份形成不規則三角形結構為彎曲型，我們稱此 FKrbNQ 的結構為彎曲型，其它 FKrbNQ 的結構為直線狀且沒有彎曲，我們稱其它 FKrbNQ 的結構為直線型。直線型 FKrbNQ 的 F-Kr、Kr-B、B-N 和 N-Q 鍵長分別大概為 2.1 Å、2.0 Å、1.2 Å 和 1.9 Å 左右，直線型 FXeBNQ 不同多重態的 F-Kr、Kr-B、B-N 和 N-Q 鍵長差異範圍分別為 0.000 ~ 0.035 Å、0.001 ~ 0.025 Å、0.000 ~ 0.025 Å 和 0.008 ~ 0.150 Å。相同多重態而不同 4d 過渡金屬 Q 原子的 F-Kr、Kr-B、B-N 和 N-Q 鍵長差異範圍為 0.000 ~ 0.040 Å、0.000 ~ 0.012 Å、0.000 ~ 0.015 Å 和 0.001 ~ 0.223 Å。我們認為直線型 FKrbNQ 的多重態和 4d 過渡金屬對 F-Kr、Kr-B 和 B-N 鍵長影響較小，但是對 N-Q 鍵長影響較大，並且不同 4d 過渡金屬對 N-Q 鍵長有明顯影響。

彎曲型 FKrbNQ 的結構與直線型 FKrbNQ 的不同在於 B-N 和 N-Q 鍵長之間的 \angle BNQ 鍵角彎曲為 76.6 ~ 85.6 度，並且 B 和 4d 過渡金屬 Q 原子可以形成 B-Q 鍵結，B-Q 鍵長大概範圍為 2.981 ~ 2.226 Å。彎曲型 FKrbNQ 的 F-Kr、Kr-B、B-N 和 N-Q 鍵長範圍分別為 2.134 ~ 2.177 Å、2.033 ~ 2.077 Å、1.362 ~ 1.441 Å 和 1.732 ~ 1.869 Å。

FXeBNQ 與 FKrbNQ 的結構比較中，FXeBNNb 和 FKrbBNNb 三重態的結構分別為彎曲型和直線型差異明顯，F-Ng、Ng-B、B-N 和 N-Nb 鍵長差異各別為 0.115 Å、0.254 Å、0.095 Å 和 0.201 Å。其他

FXeBNQ 和 FKrBNQ 的 F-Ng、Ng-B、B-N 和 N-Q 鍵長差異各別範圍為 0.042 ~ 0.085 Å、0.182 ~ 0.200 Å、0.002 ~ 0.020 Å 和 0.000 ~ 0.060 Å。我們認為鈹氣原子的不同對於三重態 FNGBNNb 的結構改變最明顯。鈹氣原子的不同對其他 FNGBNQ 的 F-Ng 和 Ng-B 鍵長造成較大的影響，在 Ng-B 鍵長最明顯，而對 B-N 和 N-Q 鍵長的影響較小。

2.4.9 FKrBNQ 與 FXeBNQ 最低能量的多重態之線性分解能量差異

表 2.6 為不同多重態 FKrBNQ 線性分解產物 BNQ 對應的線性分解能量，不同多重態 BNQ 對應的線性分解能量相對於 FKrBNQ 的最低能量重態之能量。

從表 2.6 的結果顯示，FKrBNQ 最低能量的多重態之線性分解能量中，FKrBNY 最低能量的多重態為單重態，單重態 FXeBNY 線性分解產物 BNY 的多重態為二重態，二重態 BNY 對應的線性分解能量為 20.6 kcal/mol。FKrBNZr 最低能量的多重態為二重態，二重態 FKrBNZr 線性分解產物 BNZr 可能的多重態為單重態和三重態，單重態和三重態 BNZr 對應的線性分解能量為 24.3 和 19.9 kcal/mol，單重態 BNZr 對應的線性分解能量為最低。FKrBNNb 最低能量的多重態為單重態，單重態 FKrBNNb 線性分解產物 BNNb 的多重態為二重態，二重態 BNNb 對應的線性分解能量為 32.1 kcal/mol。FKrBNMo 最低能量的多重態為六重態，六重態 FKrBNMo 線性分解產物 BNMo 的

多重態為五重態，五重態 BNMo 對應的線性分解能量為 40.8 kcal/mol。FKrBNTc 最低能量的多重態為七重態，七重態 FKrBNTc 線性分解產物 BNTc 可能的多重態為六重態和八重態，六重態和八重態 BNTc 對應的線性分解能量為 30.0 和 32.7 kcal/mol，六重態 BNTc 對應的線性分解能量為最低。FKrBNRu 最低能量的多重態為四重態，四重態 FKrBNRu 線性分解產物 BNRu 可能的多重態為三重態和五重態，三重態和五重態 BNRu 對應的線性分解能量為 15.7 和 55.5 kcal/mol，三重態 BNRu 對應的線性分解能量為最低。FKrBNRh 最低能量的多重態為三重態，三重態 FKrBNRh 線性分解產物 BNRh 可能的多重態為二重態和四重態，二重態和四重態 BNRh 對應的線性分解能量為 78.6 和 39.1 kcal/mol，四重態 BNRh 對應的線性分解能量為最低。FKrBNPd 最低能量的多重態為二重態，二重態 FKrBNPd 線性分解產物 BNPd 可能的多重態為單重態和三重態，單重態和三重態 BNPd 對應的線性分解能量為 21.9 和 37.1 kcal/mol，單重態 BNPd 對應的線性分解能量為最低。FKrBNAg 擁有的多重態只有單重態，單重態 FKrBNAg 線性分解產物 BNAg 的多重態為二重態，二重態 BNAg 對應的線性分解能量為 36.7 kcal/mol。FKrBNCd 擁有的多重態只有二重態，二重態 FKrBNCd 線性分解產物 BNCd 的多重態為單重態，單重態 BNCd 對應的線性分解能量為 21.9 kcal/mol。FKrBNQ 最低能量的多重態之

線性分解能量大概為 15 kcal/mol 以上，我們認為 FKrBNQ 最低能量的多重態可能穩定存在。

FXeBNQ 與 FKrBNQ 最低能量的多重態之線性分解能量比較中，除了 FXeBNNb 和 FKrBNNb 最低能量的多重態之線性分解產物 BNNb 的多重態分別為四重態和二重態不相同，大部分 FXeBNQ 與 FKrBNQ 最低能量的多重態之線性分解產物 BNQ 的多重態都相同。除了 FNGBNNb 由於 BNNb 的多重態不相同不加入比較，從 FNGBNY 到 FNGBNCd 的順序排列不同 4d 過渡金屬 FNGBNQ 的線性分解能量，FXeBNQ 的線性分解能量分別為 44.9、24.2、64.4、53.7、38.9、62.0、49.4、59.3 和 67.5 kcal/mol，而 FKrBNQ 的線性分解能量各別為 20.6、19.9、40.8、30.0、15.7、39.1、21.9、36.7 和 21.9 kcal/mol，FKrBNQ 相較於 FXeBNQ 的線性分解能量分別為降低 24.3、4.3、23.6、23.7、23.2、22.9、27.5、22.6 和 45.6 kcal/mol。大部分 FKrBNQ 相較於 FXeBNQ 的線性分解能量為降低 22 kcal/mol 以上。

2.4.10 FKrBNQ 與 FXeBNQ 最低能量的多重態之彎曲分解能障差異

表 2.7 為不同多重態 FKrBNQ 的彎曲分解能障，不同多重態 FKrBNQ 的彎曲分解能障相對於 FKrBNQ 最低能量的多重態之能量。

從表 2.7 的結果顯示，FKrBNQ 最低能量的多重態之彎曲分解能

障中，FKrBNY、FKrBZr、FKrBNNb 和 FKrBNTc 最低能量的多重態分別為單重態、二重態、單重態和七重態，由於我們還沒有找到他們的彎曲分解能障，所以沒有討論他們的彎曲分解能障。FKrBNMo 最低能量的多重態為六重態，六重態 FKrBNTi 的彎曲分解能障為 21.2 kcal/mol。FKrBNRu 最低能量的多重態為四重態，四重態 FXeBNRu 的彎曲分解能障為 21.3 kcal/mol。FKrBNRh 最低能量的多重態為四重態，四重態 FKrBNRh 的彎曲分解能障為 20.3 kcal/mol。FKrBNPd 最低能量的多重態為二重態，二重態 FKrBNPd 的彎曲分解能障為 20.3 kcal/mol。FXeBNAg 最低能量的多重態為單重態，單重態 FXeBNAg 的彎曲分解能障為 19.7 kcal/mol。FXeBNCd 最低能量的多重態為二重態，二重態 FXeBNCd 的彎曲分解能障為 22.2 kcal/mol。部分 4d 過渡金屬 FKrBNQ 最低能量的多重態之彎曲分解能障大概為 19 kcal/mol 以上，我們認為部分 4d 過渡金屬 FKrBNQ 最低能量的多重態具有動力學穩定性。

FXeBNQ 與 FKrBNQ 最低能量的多重態之彎曲分解能障比較中，由於我們還沒有找到 FXeBNY、FXeBZr、FXeBNNb 和 FXeBNTc 最低能量的多重態之彎曲分解能障，所以沒有討論他們的彎曲分解能障。從 FNgBNMo 到 FNgBNCd 的順序排列不同 4d 過渡金屬 FNgBNQ 最低能量的多重態之彎曲分解能障，FXeBNQ 的彎曲分解能障分別為

29.7、28.4、28.7、28.7、28.9、28.1 和 28.8 kcal/mol，而 FKrBNQ 的彎曲分解能障各別為 21.2、21.3、20.3、20.3、19.7 和 22.2 kcal/mol，FKrBNQ 相較於 FXeBNQ 最低能量的多重態之彎曲分解能障分別為降低 8.5、7.1、8.4、8.6、8.4 和 6.6 kcal/mol。FKrBNQ 相較於 FXeBNQ 最低能量的多重態之彎曲分解能障為降低 6.6 kcal/mol 以上。

2.4.11 FKrBNQ 與 FXeBNQ 最低能量的多重態之彎曲分解能量差異

表 2.8 為不同多重態 FKrBNQ 的彎曲分解能量，不同多重態 FKrBNQ 的彎曲分解能量相對於 FKrBNQ 最低能量的多重態之能量。

從表 2.8 的結果顯示，FKrBNQ 最低能量的多重態之彎曲分解能量中，由於我們還沒有找到 FKrBNY、FKrBZr、FKrBNNb 和 FKrBNTc 最低能量的多重態之彎曲分解能障，所以我們沒討論他們的彎曲分解能量。FKrBNMo 最低能量的多重態為六重態，六重態 FKrBNMo 的彎曲分解能量為-124.7 kcal/mol。FKrBNRu 最低能量的多重態為四重態，四重態 FKrBNRu 的彎曲分解能量為-134.2 kcal/mol。FKrBNRh 最低能量的多重態為三重態，三重態 FKrBNRh 的彎曲分解能量為-114.8 kcal/mol。FKrBNPd 最低能量的多重態為二重態，二重態 FKrBNPd 的彎曲分解能量為-121.4 kcal/mol。FKrBNAg 擁有的多重態只有單重態，單重態 FKrBNAg 的彎曲分解能量為-120.9 kcal/mol。

FKrBNCd 擁有的多重態只有二重態，二重態 FKrBNCd 的彎曲分解能量為-124.2 kcal/mol。部分 FKrBNQ 最低能量的多重態之彎曲分解能量大概為-114 kcal/mol 以上。

FXeBNQ 與 FKrBNQ 最低能量的多重態之彎曲分解能量比較中，由於我們還沒有找到 FKrBNY、FKrBZr、FKrBNNb 和 FKrBNTc 最低能量的多重態之彎曲分解能障，所以我們沒討論他們的彎曲分解能量。從 FNgBNMo 到 FNgBNCd 的順序排列不同 4d 過渡金屬 FNgBNQ 最低能量的多重態之彎曲分解能量，FXeBNQ 的彎曲分解能量分別為 -101.2、-110.9、-91.9、-98.4、-98.3 和-100.9 kcal/mol，而 FKrBNQ 的彎曲分解能量各別為-124.7、-134.2、-114.8、-121.4、-120.9 和-124.2 kcal/mol，FKrBNQ 相較於 FXeBNQ 最低能量的多重態之彎曲分解能量分別為降低 23.5、23.3、22.9、23.0、22.6 和 23.3 kcal/mol。FKrBNQ 相較於 FXeBNQ 最低能量的多重態之彎曲分解能障為降低 22 kcal/mol 以上。

2.5 結論

我們以 FNgBNM (Ng = Xe、Kr ; M = Sc ~ Zn 3d 過渡金屬)的結構中 3d 過渡金屬替換為 4d 過渡金屬延伸出 FNgBNQ (Ng = Kr、Xe ; Q = Y ~ Cd)含 4d 過渡金屬的鈍氣化合物。

FXeBNQ 與 FKrBNQ 相同 4d 過渡金屬擁有的多重態種類、最低的相對能量之多重態和不同多重態間的相對能量順序都相同。大部分 FXeBNQ 與 FKrBNQ 相同 4d 過渡金屬和多重態的相對能量之間為相差 5 kcal/mol 左右。FNgBNQ 的結構有直線型和彎曲型，彎曲型 FNgBNQ 為 B-N 鍵與 N-Q 鍵在 N 原子形成小於 90 度的夾角且 B 原子和 M 原子形成鍵結，而大部分 FNgBNQ 為直線型。直線型 FNgBNQ 不同多重態的結構差異不大，而直線型 FXeBNQ 各原子不同多重態的自旋電子密度中，不同多重態 FXeBNQ 的 4d 過渡金屬 Q 原子之自旋電子密度範圍為 0.777 ~ 5.673 變化明顯，並且圖 2.3、圖 2.4 為 FNgBNQ 不同多重態的自旋電子密度圖顯示，FNgBNQ 不同多重態的 α 自旋電子密度主要集中在 4d 過渡金屬 Q 原子周圍。我們認為 FNgBNQ 的 4d 過渡金屬 Q 原子的自旋電子密度改變為 FNgBNQ 擁有多種多重態和不同多重態 FNgBNQ 的能量差異之可能原因。

FXeBNQ 和 FKrBNQ 最低能量的多重態之線性分解能量分別大概為 24 和 15 kcal/mol 以上，而部分 FXeBNQ 和 FKrBNQ 最低能量的多重態之彎曲分解能障分別為 28 和 19 kcal/mol 以上。我們認為 FNgBNQ 最低能量的多重態可能穩定存在，而部分 FNgBNQ 具有動力學穩定性。FXeBNQ 和 FKrBNQ 的 bending 分解能量分別大概為 -91 和 -114 kcal/mol 以上。我們認為鈍氣原子與其它原子或分子的鍵結較

弱造成預測 FNgBNQ 最低能量的多重態之彎曲分解能量為負值。



2.6 參考文獻

1. Chen, J.-L.; Yang, C.-Y.; Lin, H.-J.; Hu, W.-P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 9701.
2. Lin, T.-Y.; Hsu, J.-B.; Hu, W.-P. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *402*, 514.
3. Lin, T.-Y.; Liu, Y.-L.; Lin, R.-J.; Yeh, T.-Y.; Hu, W.-P. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *434*, 38.
4. Li, T.-H.; Mou, C.-H.; Chen, H.-R.; Hu, W.-P. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9241.
5. Liu, Y.-L.; Chang, Y.-H.; Li, T.-H.; Chen, H.-R.; Hu, W.-P. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *439*, 14.
6. Sun, Y.-L.; Hong, J.-T.; Hu, W.-P. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 9359.
7. Peng, C.-Y.; Yang, C.-Y.; Sun, Y.-L.; Hu, W.-P. *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 194303.
8. Boese, A. D.; Handy, N. C. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 9559.
9. Scuseria, G. E.; Schaefer, H. F. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 3700.
10. Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev.* **1964**, *136*, 864.
11. Kohn, W.; Sham, L. *Phys. Rev.* **1965**, *140*, 1133.
12. Dunning, T. H., Jr. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007.
13. Kendall, R. A.; Dunning, T. H., Jr.; Harrison, R. J. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6796.
14. Woon, D. E.; Dunning, T. H., Jr. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1358.
15. Wilson, A. K.; Woon, D. E.; Peterson, K. A.; Dunning, T. H., Jr. *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 251.
16. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.;

Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, N. J.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. Gaussian 09, revision D.01; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, **2013**.

17. B. A. Palmer. *Ph.D. Thesis, Purdue Univ., Purdue, IN, 1977*, 237.
18. C. E. Moore. *in Nat. Stand. Ref. Data Ser.* **1971**, 35(2), 230.
19. J. Sugar.; A. Musgrove. *J. Phys. Chem. Ref.* **1988**, 17, 155.
20. P. Palmeri.; J.-F. Wyart. *J. Quant. Spectrosc. Radiat.* **1999**, 61, 603.
21. R. Engleman.; Jr.; U. Litzén.; H. Lundberg.; J.-F. Wyart. *Phys. Scr.* **1998**, 57, 345.

表 2.1 FXeBNQ 不同多重態的相對能量 ^a(in kcal/mol)

多重態 ^b										
7					0.0					
6				0.0		32.2				
5			16.2		6.3		59.4			
4		21.3		13.1		0.0		66.4		
3	26.1		0.0		52.6		0.0			
2		0.0		26.7		55.0		0.0		0.0
1	0.0		12.6		72.0		13.1		0.0	
Q 金屬 ^c	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd

^a 理論方法: CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//τ-HCTHhyb/aug-cc-pVTZ

^b FXeBNQ 的多重態

^c FXeBNQ 分子中 Q 原子為哪種 4d 過渡金屬

表 2.2 FXeBNQ \rightarrow F + Xe + BNQ 的線性分解產物 BNQ 對應的線性分解能量 ^a(in kcal/mol)

多重態 ^b										
8					56.4					
7										
6			71.6		53.7		129.5			
5				64.4		78.7				
4	83		44.6		73.5		62.0			
3		24.2		66.3		38.9		59.5		
2	44.9		63.5		89		99.3		59.3	
1		28.5		69.3		39.9		49.4		67.5
Q 金屬 ^c	Y(1) ^d	Zr(2)	Nb(3)	Mo(6)	Tc(7)	Ru(4)	Rh(3)	Pd(2)	Ag(1)	Cd(2)

^a 理論方法: CCSD(T)/aug-cc-pVTZ// τ -HCTHhyb/aug-cc-pVTZ

^b BNQ 的多重態; ^c BNQ 分子中 Q 原子為哪種 4d 過渡金屬; ^d Q(S): FXeBNQ 的線性分解能量相對於 S 重態 FXeBNQ 的能量

表 2.3 不同多重態 FXeBNQ 的彎曲分解能障 ^a(in kcal/mol)

多重態 ^b										
7										
6				29.7						
5			45.0		37.4					
4				82.5		28.4				
3					56.7		28.7			
2				45.3		43.2		28.9		28.8
1					114.4		42.2		28.1	
Q 金屬 ^c	Y(1) ^d	Zr(2)	Nb(3)	Mo(6)	Tc(7)	Ru(4)	Rh(3)	Pd(2)	Ag(1)	Cd(2)

^a 理論方法: CCSD(T)/aug-cc-pVTZ// τ -HCTHhyb/aug-cc-pVTZ

^b FXeBNQ 能障的多重態

^c FXeBNQ 分子中 Q 原子為哪種 4d 過渡金屬

^d Q(S): FXeBNQ 的彎曲分解能障相對於 S 重態 FXeBNQ 的能量

表 2.4 不同多重態 FXeBNQ 的彎曲分解能量 ^a(in kcal/mol)

多重態 ^b										
7					-103.3					
6				-101.2		-73.3				
5			-85.7		-96.8		-61.7			
4		-103.4		-61.0		-110.9		-40.0		
3	-103.5		-102.2		-90.6		-91.9			
2		-89.5		-36.3		-86.9		-98.4		-100.9
1	-105.3		-51.1		-24.7		-60.8		-98.3	
Q 金屬 ^c	Y(1) ^d	Zr(2)	Nb(3)	Mo(6)	Tc(7)	Ru(4)	Rh(3)	Pd(2)	Ag(1)	Cd(2)

^a 理論方法: CCSD(T)/aug-cc-pVTZ// τ -HCTHhyb/aug-cc-pVTZ

^b FBNQ 的多重態

^c FXeBNQ 分子中 Q 原子為哪種 4d 過渡金屬

^d Q(S): FXeBNQ 的彎曲分解能量相對於 S 重態 FXeBNQ 的能量

表 2.5 FKrBNQ 不同多重態相對能量 ^a(in kcal/mol)

多重態 ^b										
7					0.0					
6				0.0		33.4				
5			8.4		6.8		56.9			
4		25.6		11.4		0.0		71.6		
3	25.5		32.5		52.4		0.0			
2		0.0		17.0		51.3		0.0		0.0
1	0.0		0.0		68.6		13.5		0.0	
Q 金屬 ^c	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd

^a 理論方法: CCSD(T)/aug-cc-pVTZ// τ -HCTHhyb/aug-cc-pVTZ

^b FKrBNQ 的多重態

^c FKrBNQ 分子中 Q 原子為哪種 4d 過渡金屬

表 2.6 FKrBNQ → F + Kr + BNQ 的線性分解產物 BNQ 對應的線性分解能量 ^a(in kcal/mol)

多重態 ^b										
8					32.7					
7										
6			40.2		30.0		106.6			
5				40.8		55.5				
4	58.8		13.2		49.8		39.1			
3		19.9		42.8		15.7		37.1		
2	20.6		32.1		65.4		78.6		36.7	
1		24.3		45.8		16.7		21.9		21.9
Q 金屬 ^c	Y(1) ^d	Zr(2)	Nb(1)	Mo(6)	Tc(7)	Ru(4)	Rh(3)	Pd(2)	Ag(1)	Cd(2)

^a 理論方法: CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//τ-HCTHhyb/aug-cc-pVTZ

^b BNQ 的多重態; ^c BNQ 分子中 Q 原子為哪種 4d 過渡金屬; ^d Q(S): FKrBNQ 的線性分解能量為相對於 S 重態 FKrBNQ 的能量

表 2.7 不同多重態 FKrBNQ 的彎曲分解能障 ^a(in kcal/mol)

多重態 ^b										
7										
6				21.2						
5			29.0		28.9					
4				68.4		21.3				
3			39.5		46.4		20.3			
2						32.4		20.3		22.2
1					85.4		34.1		19.7	
Q 金屬 ^c	Y(1) ^d	Zr(2)	Nb(1)	Mo(6)	Tc(7)	Ru(4)	Rh(3)	Pd(2)	Ag(1)	Cd(2)

^a 理論方法: CCSD(T)/aug-cc-pVTZ// τ -HCTHhyb/aug-cc-pVTZ

^b FKrBNQ 能障的多重態

^c FKrBNQ 分子中 Q 原子為哪種 4d 過渡金屬

^d Q(S): FKrBNQ 的彎曲分解能障為相對於 S 重態 FKrBNQ 的能量

表 2.8 不同多重態 FKrBNQ 的彎曲分解能量 ^a(in kcal/mol)

多重態 ^b										
7					-127.0					
6				-124.7		-96.6				
5			-117.1		-120.5		-84.5			
4		-121.2		-84.5		-134.2		-62.9		
3	-118.4		-133.6		-114.3		-114.8			
2		-115.5		-59.9		-110.2		-121.4		-124.2
1	-127.7		-82.5		-46.7		-83.6		-120.9	
Q 金屬 ^c	Y(1) ^d	Zr(2)	Nb(1)	Mo(6)	Tc(7)	Ru(4)	Rh(3)	Pd(2)	Ag(1)	Cd(2)

^a 理論方法: CCSD(T)/aug-cc-pVTZ// τ -HCTHhyb/aug-cc-pVTZ

^b FKrBNQ 的多重態

^c FKrBNQ 分子中 Q 原子為哪種 4d 過渡金屬

^d Q(S): FKrBNQ 的彎曲分解能量相對於 S 重態 FKrBNQ 的能量

表 2.9 τ -HCTHhyb 和 CCSD(T) 搭配 aug-cc-pVTZ 計算 4d 過渡金屬原

子不同多重態的能量排序(in kcal/mol)

過渡金屬	多重態	實驗值 ¹⁷⁻²¹	τ -HCTHhyb	CCSD(T)
Y	2	0.0	0.0	0.0
	4	31.7	31.7	33.3
Zr	1	14.8	26.0	20.7
	3	0.0	0.0	0.0
Nb	2	25.6	26.1	33.3
	4	3.3	0.0	5.4
	6	0.0	0.2	0.0
MO	1	39.7	67.0	57.8
	3	28.5	48.2	44.2
	5	0.0	0.0	0.0
Tc	2	58.7	56.9	93.6
	4	30.5	23.6	57.2
	6	0.0	0.0	0.0
	8	47.6	70.7	45.4
Ru	1	42.6	46.8	70.8
	3	19.0	20.0	46.5
	5	0.0	0.0	0.0

過渡金屬	多重態	實驗值	τ -HCTHhyb	CCSD(T)
Co	2	9.6	1.0	8.2
	4	0.0	0.0	0.0
	6	–	112.1	94.1
Pd	1	0.0	0.0	0.0
	3	72.8	22.1	21.3
Ag	2	0.0	0.0	0.0
	4	163.0	181.0	175.0

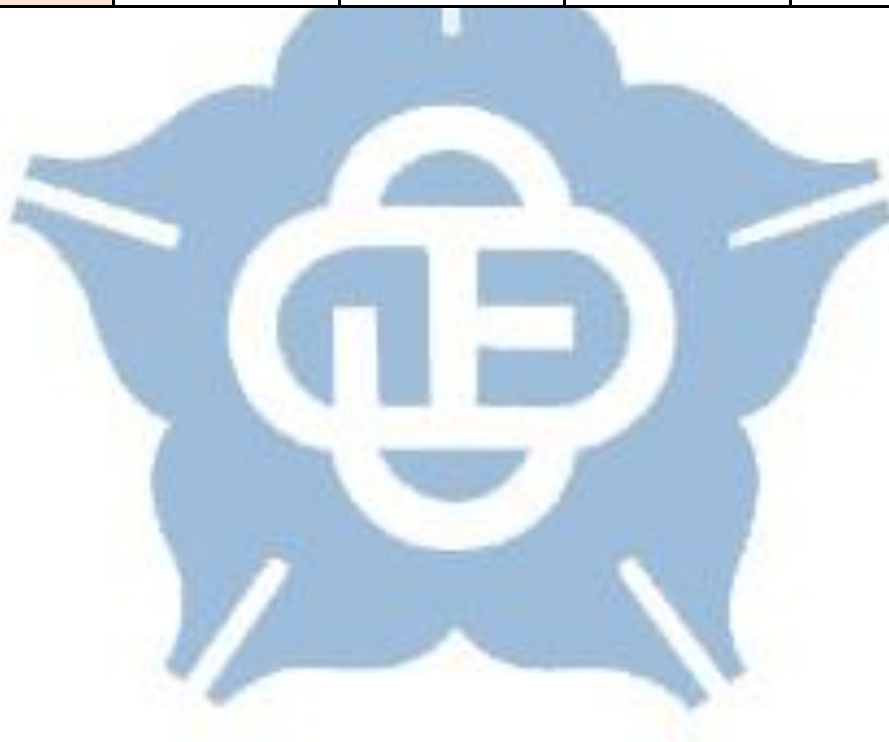
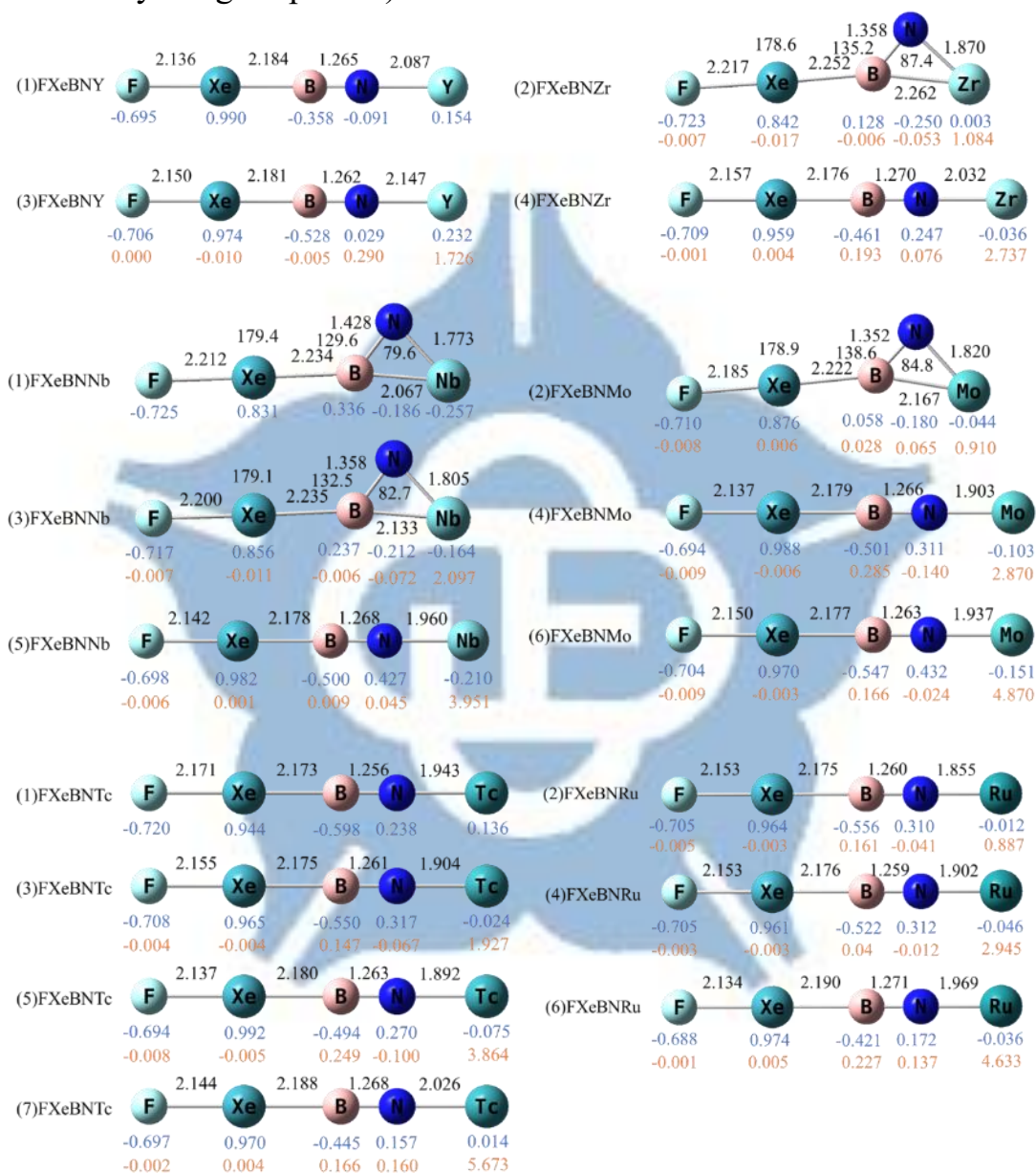


圖 2.1 (n)FXeBNQ (n = FXeBNQ 的多重態 ; Q = Y ~ Cd 4d 過渡金屬)

不同多重態的結構(黑色字: 鍵長(Å)和角度(°); 藍色字: 原子電荷

密度 ; 橘色字: 原子自旋電子密度)(理論方法:

τ -HCTHhyb/aug-cc-pVTZ)



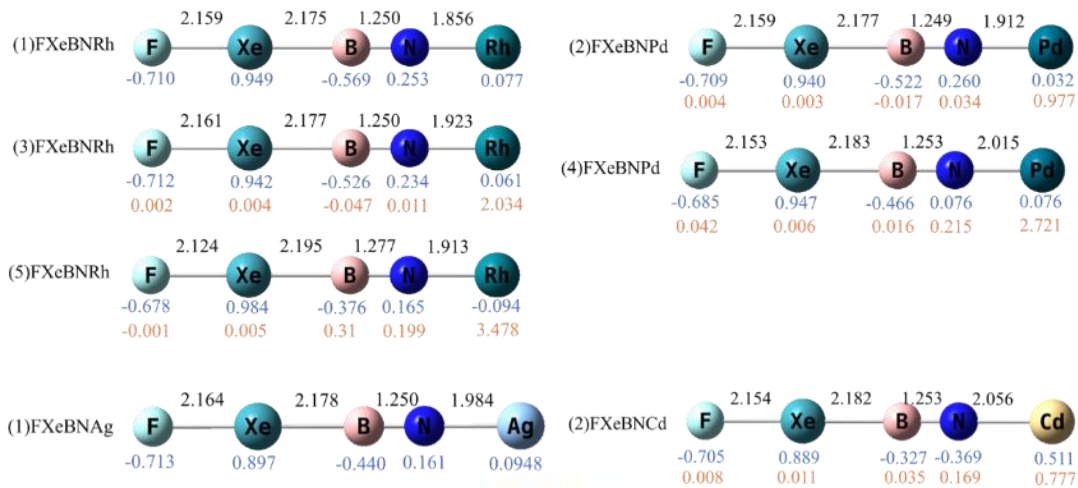
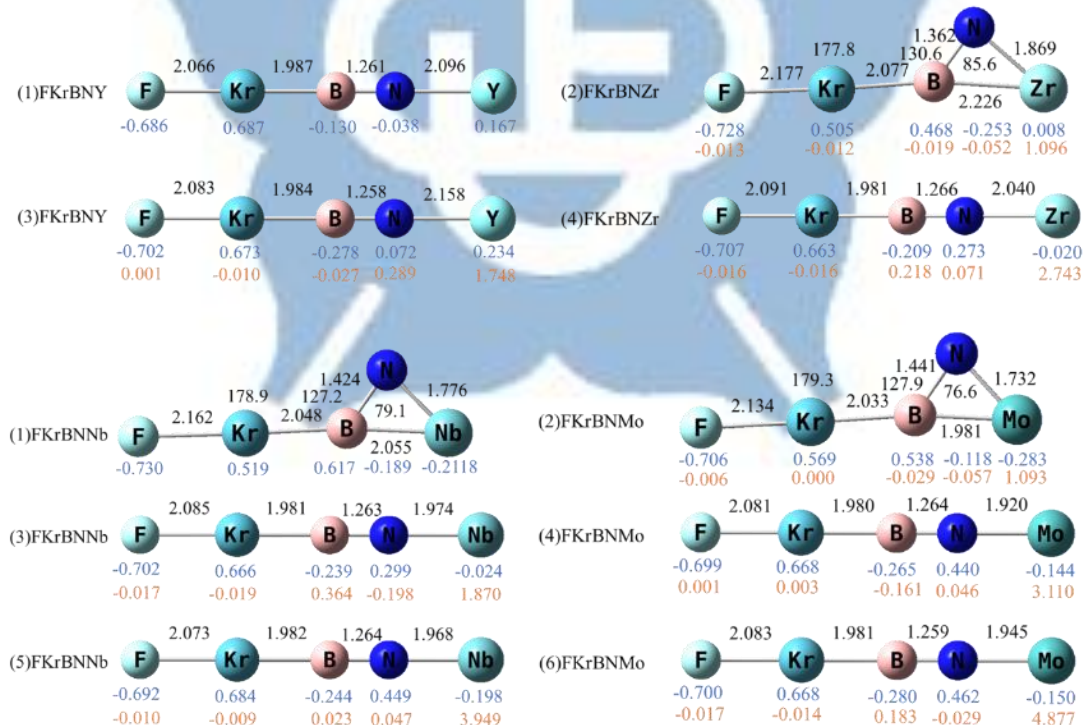


圖 2.2 (n)FKrBNQ (n = FKrBNQ 的多重態 ; Q = Y ~ Cd 4d 過渡金屬)

不同多重態的結構(黑色字: 鍵長(Å)和角度(°); 藍色字: 原子電荷

密度 ; 橘色字: 原子自旋電子密度)(理論方法:

τ -HCTHhyb/aug-cc-pVTZ)



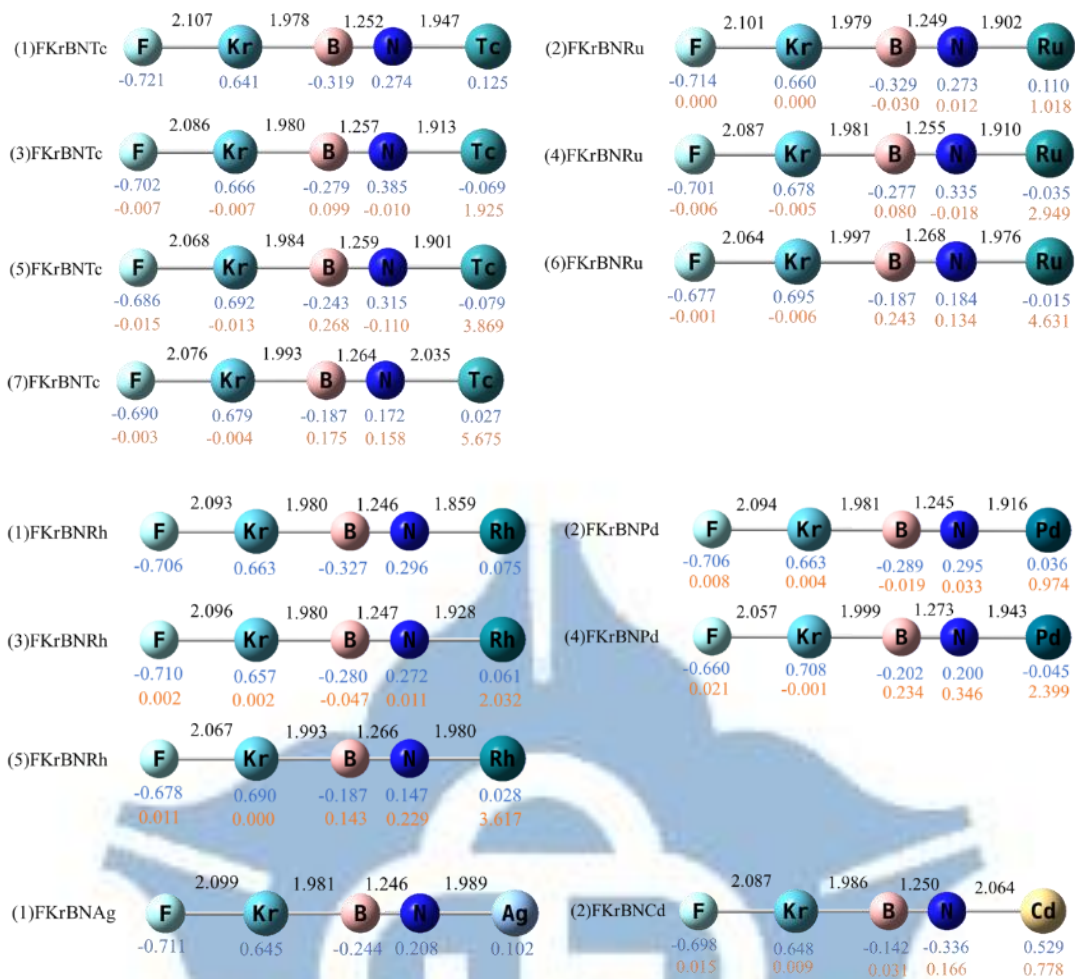
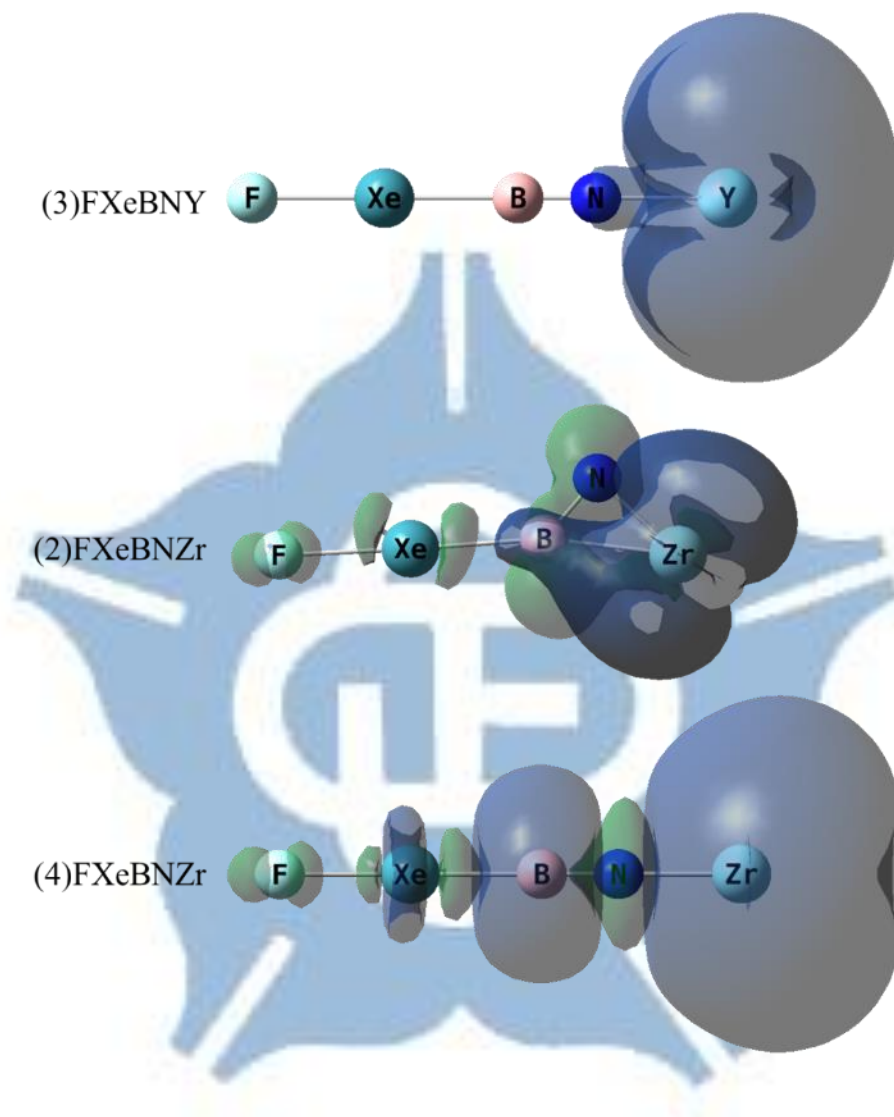
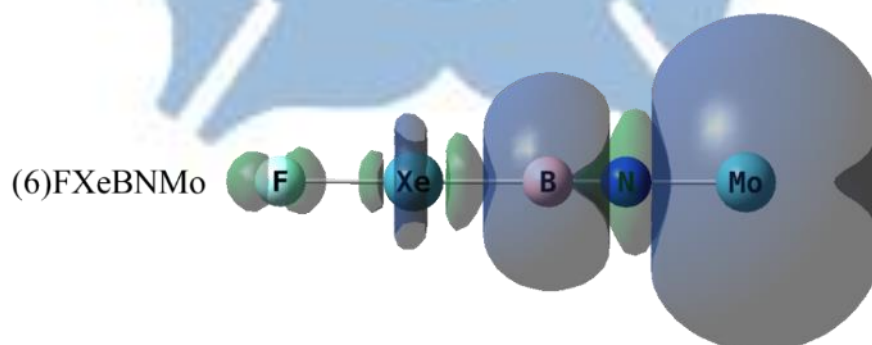
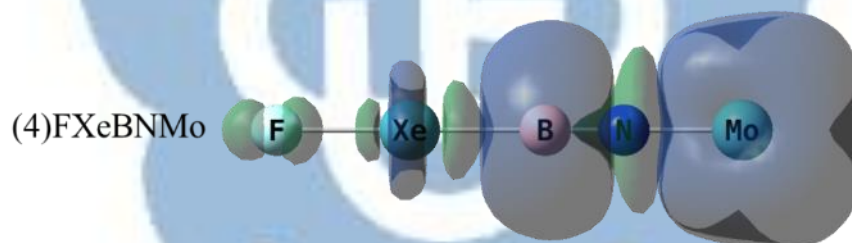
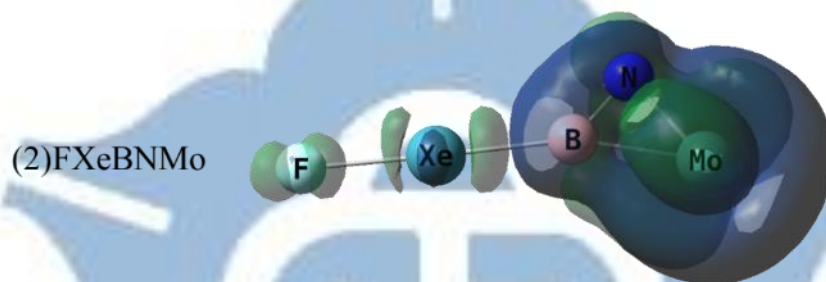
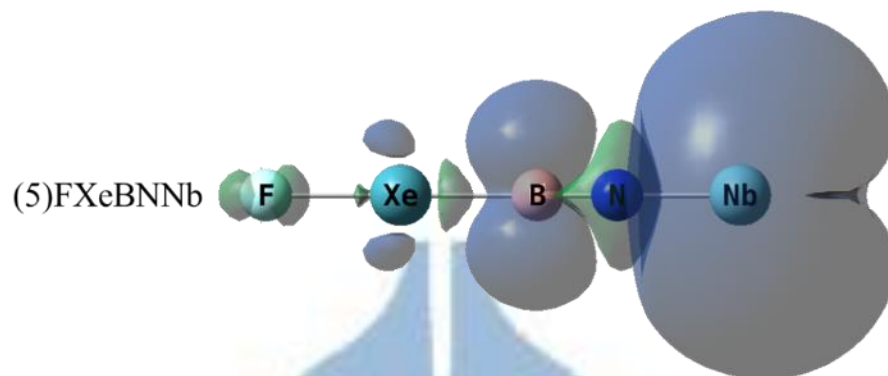
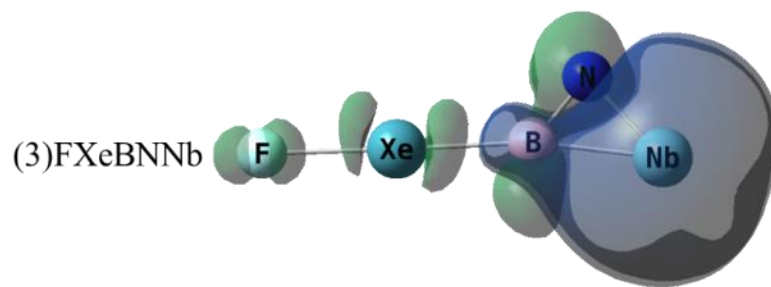


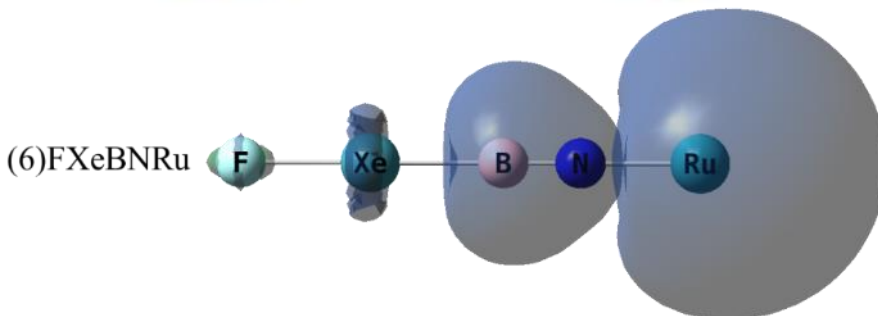
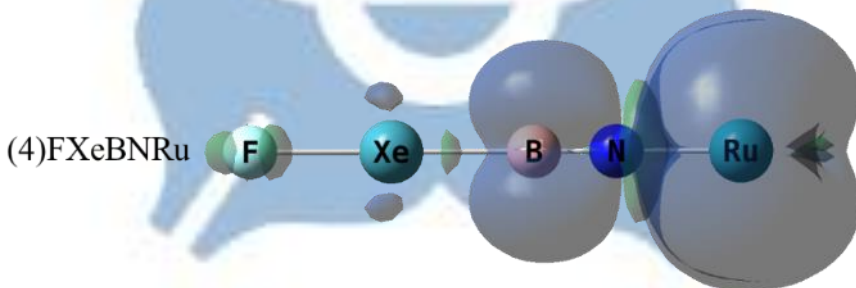
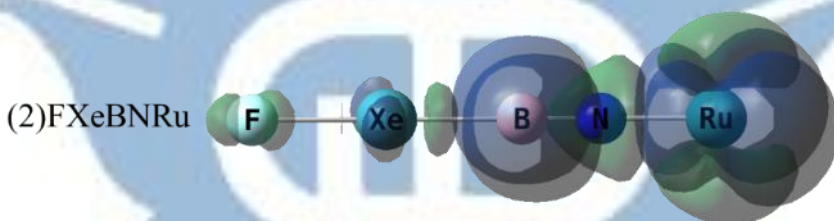
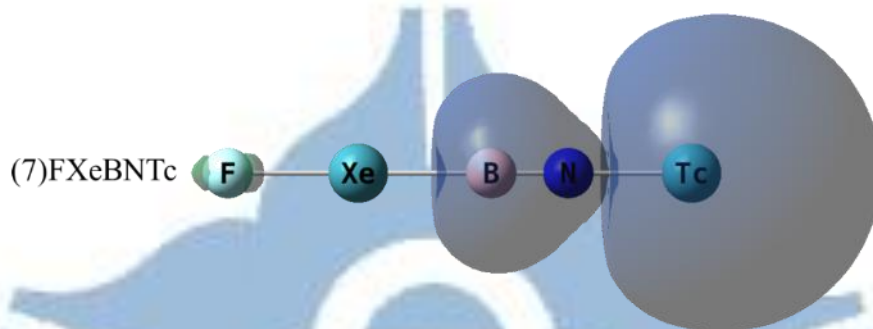
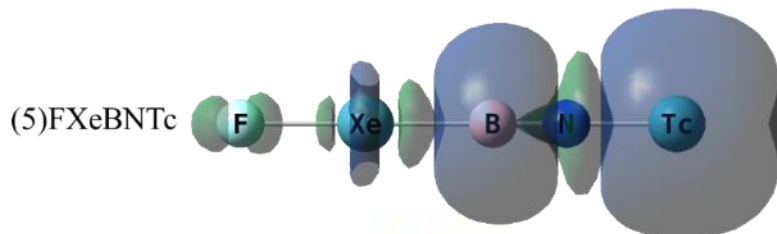
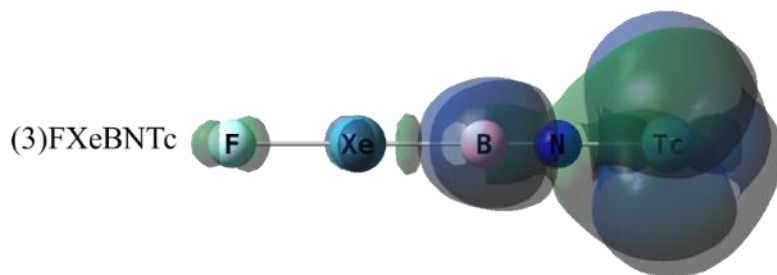
圖 2.3 (n)FXeBNQ (n = FXeBNQ 的多重態 ; Q = Y ~ Cd 4d 過渡金屬)

不同多重態的自旋電子密度圖(藍色部分: α 自旋電子密度 ; 綠色部

分: β 自旋電子密度)(理論方法: τ -HCTHhyb/aug-cc-pVTZ)







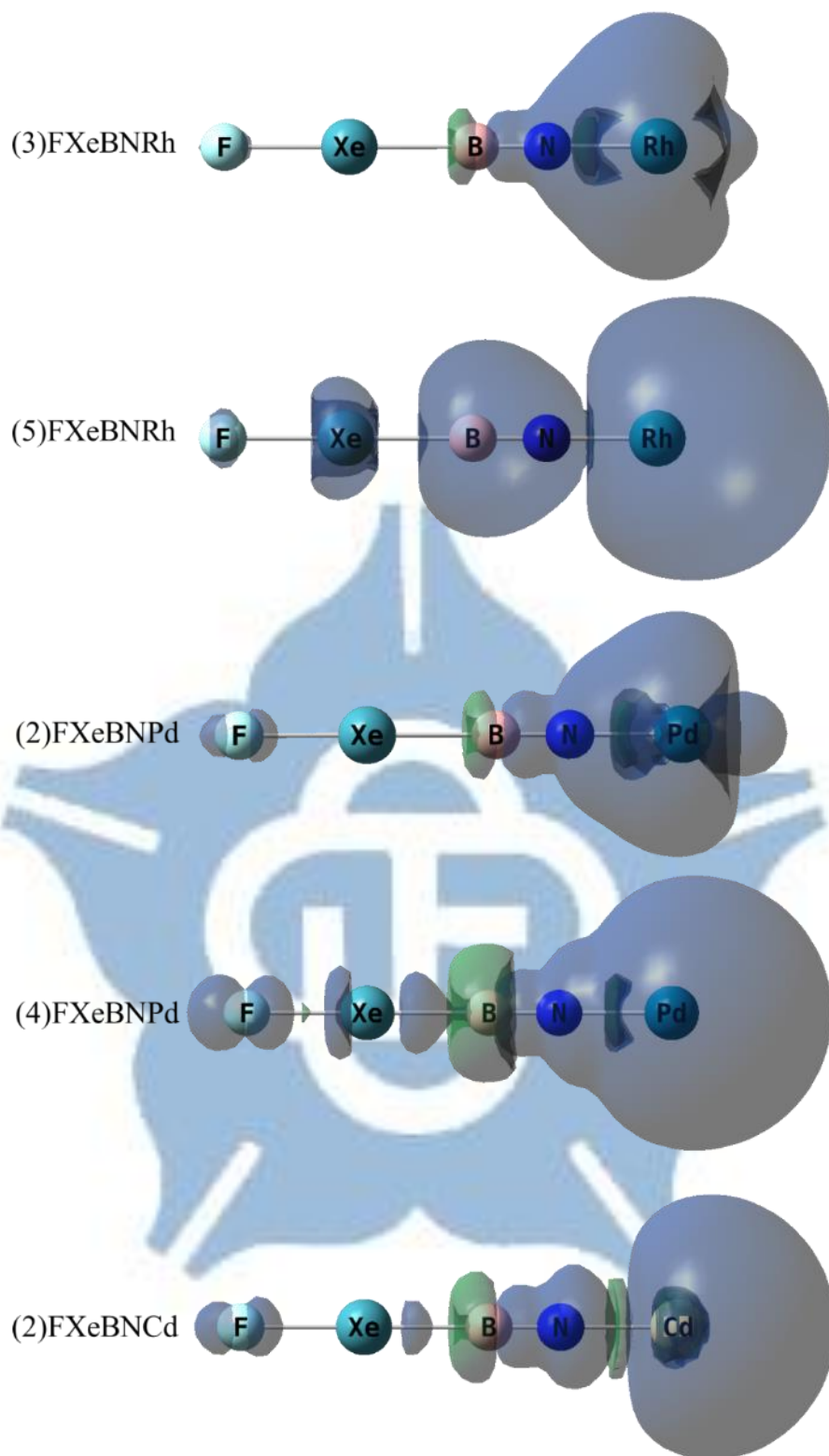
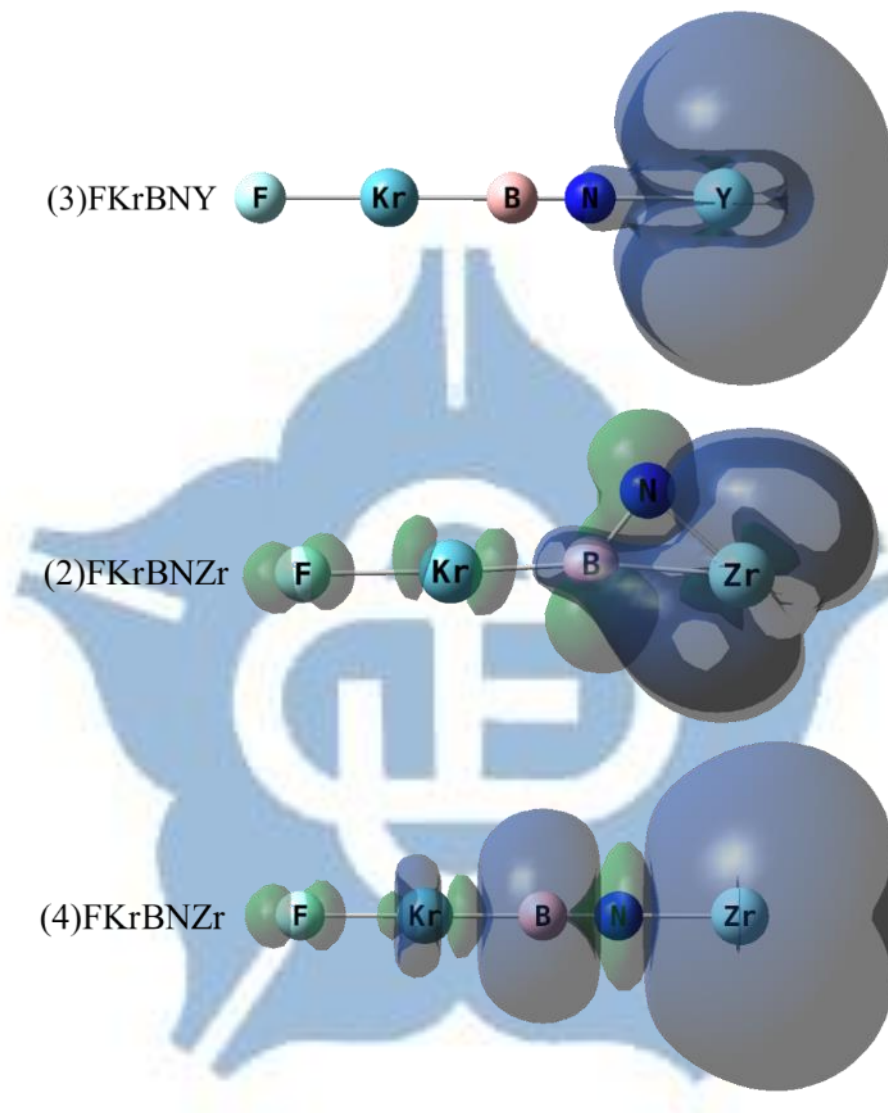
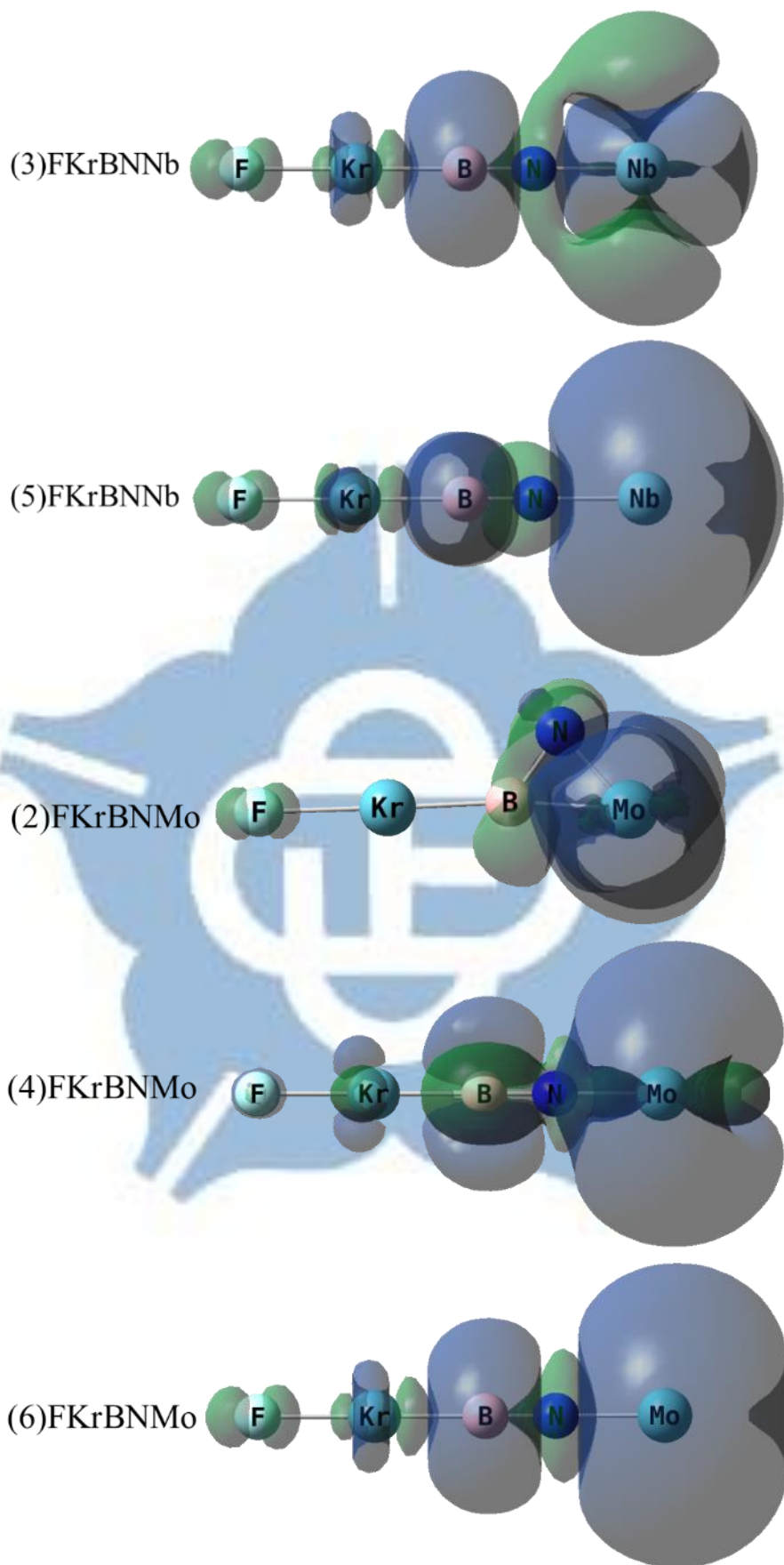


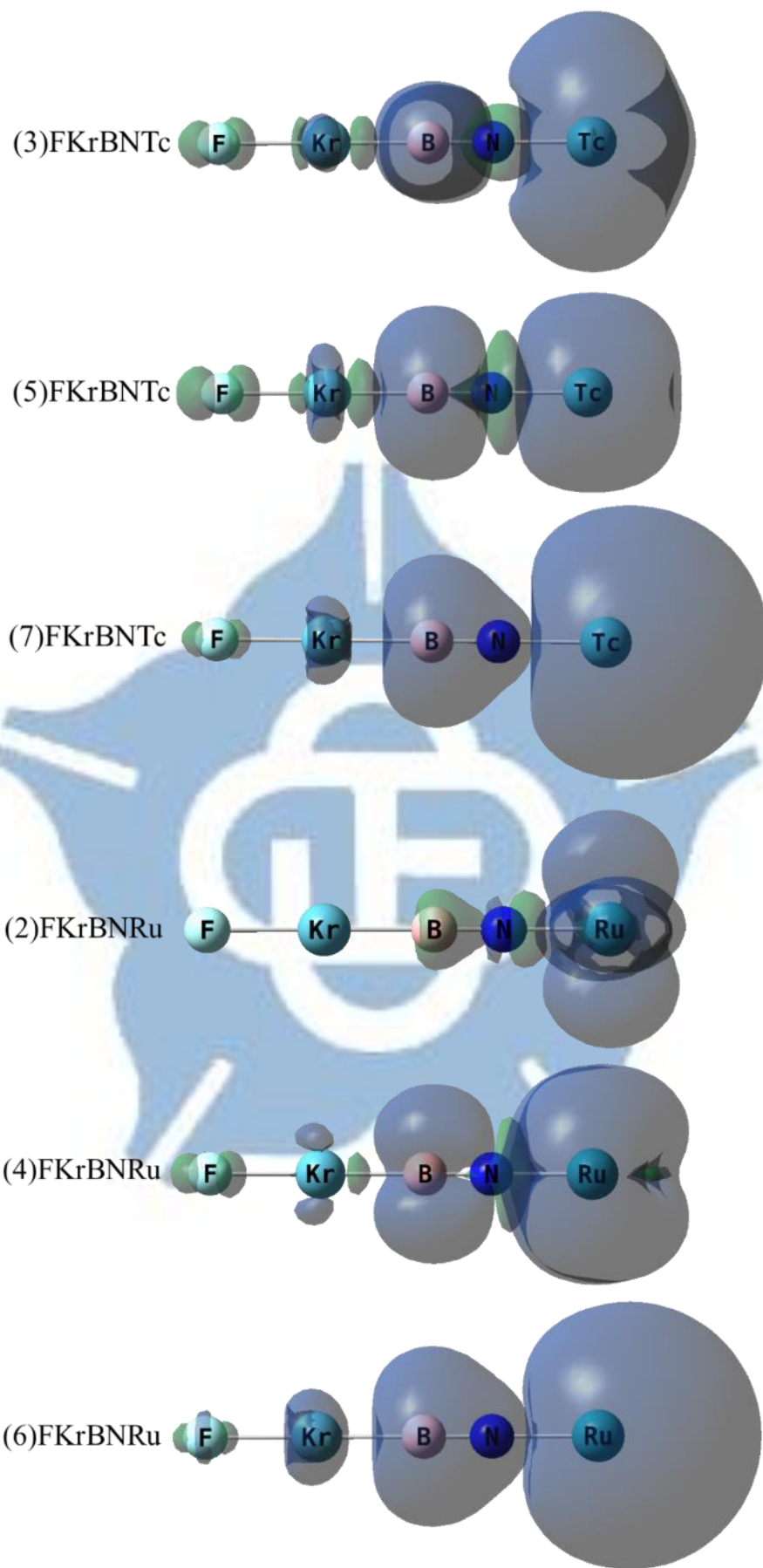
圖 2.4 (n)FKrBNQ (n = FKrBNQ 的多重態 ; Q = Y ~ Cd 4d 過渡金屬)

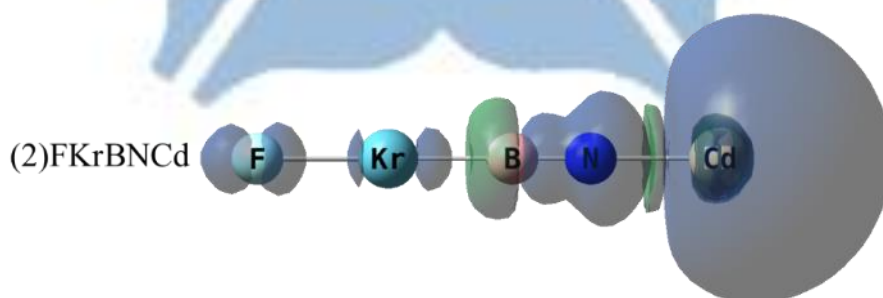
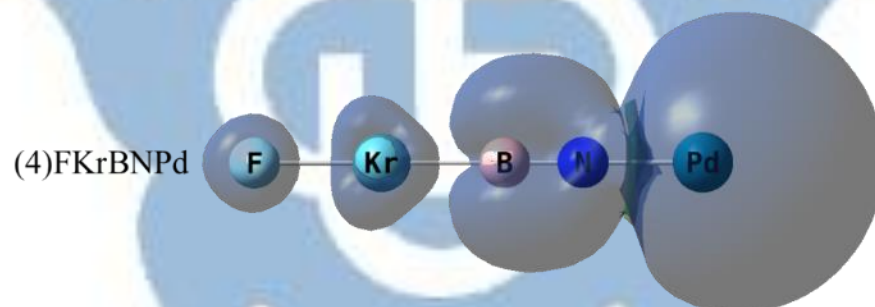
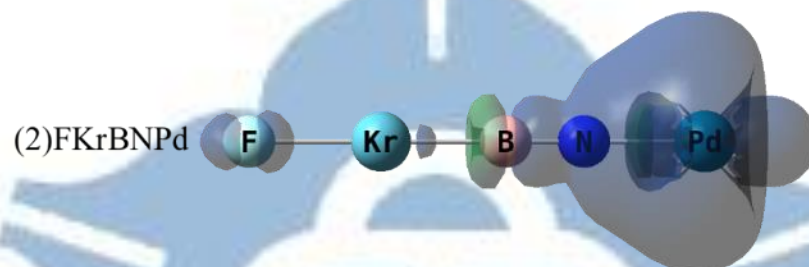
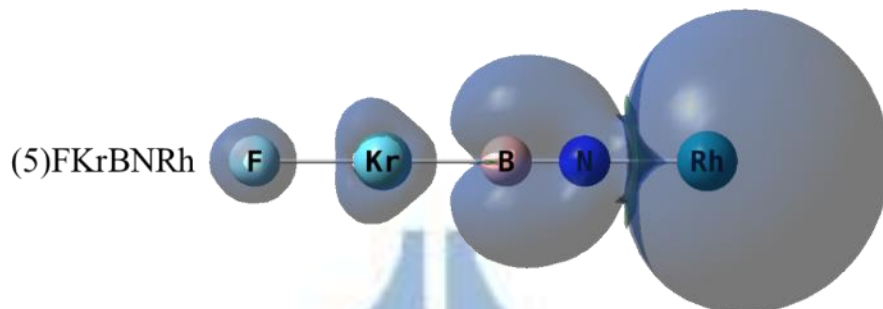
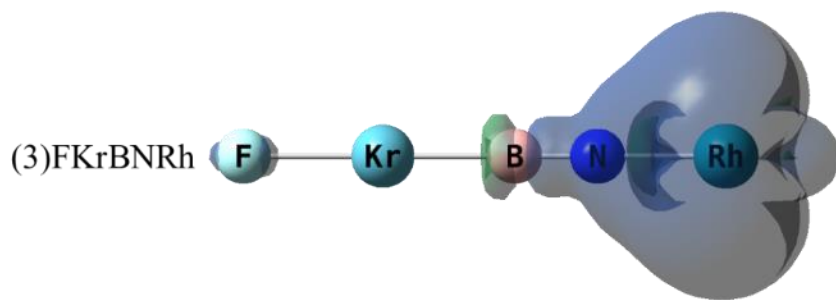
不同多重態的自旋電子密度圖(藍色部分: α 自旋電子密度 ; 綠色部

分: β 自旋電子密度)(理論方法: τ -HCTHhyb/aug-cc-pVTZ)









第三章 適用於鈹氣分子鍵能量預測之 MC-DFT 方法

3.1 摘要

本實驗室以高階理論方法計算 39 種標準鈹氣分子之結構與鍵能並建置為鈹氣鍵能標準值資料庫。本研究測試數種密度泛函並以多種基底函數的組合計算標準鈹氣分子的鍵能，以發展適用於鈹氣分子線性分解能量之準確 MC-DFT 方法。

測試結果中，表現最好的密度泛函為 MPW1B95，而 MPW1B95 泛函搭配 aug-cc-pVTZ 預測 39 種鈹氣分子的線性分解能量之平均絕對誤差為 1.8 kcal/mol。MPW1B95 泛函使用 MC-DFT 方法搭配 cc-pVDZ/aug-cc-pVDZ/aug-cc-pVTZ 的基底函數組合，所預測之鈹氣化合物的線性分解能量之平均絕對誤差能再降低至 1.2 kcal/mol。理論方法搭配 aug-cc-pVTZ 添加 MP2 方法能量校正項最好的方法組合為 MPW1B95 泛函，而 MP2 方法能量校正項搭配 cc-pVTZ，預測鈹氣分子的平均絕對誤差降低至 1.6 kcal/mol。

3.2 前言

過去有許多文獻預測出各種鈍氣化合物¹⁻¹⁰，例如： $MCCNgH$ ($Ng = Kr, Xe$; $M = Cu, Ag, Au$)¹、 $FNgCCH$ ($Ng = Ar, Kr, Xe$)²、 $HNgF$ ($Ng = Ar, Kr, Xe$)³、 $FNgO$ ($Ng = He, Ar, Kr, Xe$)⁴、 $FNgBN$ ($Ng = He, Ne, Ar, Kr, Xe$)⁵ 等，但是許多鈍氣化合物還沒有從實驗中被觀測到，且被預測的鈍氣化合物之穩定性和使用的計算方法之可靠性使人懷疑。過去的研究中常利用微擾理論 (Møller Plesset perturbation theory) MP2¹¹ 理論方法搭配不同基底函數估計鈍氣化合物的穩定性，之後再使用較高階的理論方法 CCSD(T)^{12,13} 準確預估鈍化合物之穩定性¹⁴。我們過去的研究發現 MP2 方法存在高估鈍氣化合物的穩定性之問題。本實驗室過去也嘗試使用不同的 Density Functional Theory (DFT)¹⁵⁻¹⁸ 方法預測鈍氣化合物，我們發現有一些 DFT 方法對於估計鈍氣化合物的穩定性擁有較高的準確性¹⁹，並且在付出的時間成本上比 MP2 較低。比如說我們利用過去預測的 25 種中性鈍氣化合物為標準鈍氣分子，並且以高階的理論方法 CCSD(T) 搭配 aug-cc-pVTZ 計算標準鈍氣分子的結果做為標準結構。CCSD(T) 搭配 aug-cc-pVQZ 單點計算標準結構的結果與 CCSD(T) 搭配 aug-cc-pVTZ 的使用 Halkier 團隊發展之公式外插至 CBS (complete basis set)²⁰ 得到標準能量。藉由各種 DFT 方法和文獻中常用的 MP2 和 B3LYP^{21,22} 方法計算標準鈍氣分

子，測試不同理論方法計算鈍氣化合物的準確度。測試結果中，MPW1PW91²³、MPW1B95^{23,24} 泛函搭配基底函數 6-311+G(2df,2pd)²⁵ 分別在計算標準鈍氣分子的結構、穩定性上最為準確。

由於本實驗室過去測試中沒有加入陰離子的鈍氣化合物和最近幾年預測出新的鈍氣化合物，所以我們將標準鈍氣分子從 25 種增加到 39 種。為了進一步減少理論方法計算鈍氣化合物的誤差，我們嘗試理論方法使用方法組合，例如：實驗室開發的 Multi-coefficient Density Functional Theory (MC-DFT) 方法^{26,27}、並加入 MP2 能量校正項。我們選擇過去測試的理論方法預估 39 種鈍氣分子的線性分解能量並與資料庫的標準值比較再從中挑選出幾種理論方法用於方法組合的研究。我們根據研究結果再挑選出部份理論方法預測 109 種主族元素化合物的總鍵能之表現。

根據過去對於鈍氣分子穩定性的研究經驗，XNgY 類型鈍氣化合物有兩種主要分解路徑，分別為線性分解途徑(一) $XNgY \rightarrow X + Ng + Y$ 及彎曲分解途徑(二) $XNgY \rightarrow Ng + XY$ 。Ng 為鈍氣原子，而 X、Y 為原子或基團。NgMX 類型鈍氣化合物的分解路徑為 $NgMX \rightarrow Ng + MX$ 。MX 的例子為 BeO 分子。本研究中我們只討論 DFT 方法使用不同方法組合預測 XNgY 類型鈍氣化合物的線性分解路徑和 NgMX 類型的鍵能之準確度。

3.3 計算方法

我們測試的理論方法中，hybrid DFT 方法包括 MPW1B95、MPW1PW91、B98²⁸、B3LYP、BMK²⁹、B3P86^{30,31}、M05-2X³²和 M06-2X³³ 泛函，pure DFT 方法分別為 BLYP^{34,35}、MPWB95³⁶和 MPWPW91^{36,37} 泛函，double hybrid DFT 方法分別為 B2GP-PLYP³⁸、DSD-BLYP³⁹ 泛函，還包含全初始法(*ab initio* method)的 MP2 方法。搭配的基底函數為 Dunning-type 的 correlation consistent basis sets aug-cc-pVnZ ($n = D、T$)和 cc-pVnZ ($n = D、T$)⁴⁰⁻⁴³。我們使用前述的理論方法與基底函數對 39 種鈰氣分子在線性分解路徑中反應物和產物的標準結構做單點能量以得到鈰氣化合物在線性分解路徑上的相對能量。圖 3.3 到圖 3.15 為 39 種鈰氣化合物的標準結構。為了方便查閱，後面使用的基底函數縮寫為：

apqz : aug-cc-pVQZ

apdz : aug-cc-pVDZ

aptz : aug-cc-pVTZ

pdz : cc-pVDZ

ptz : cc-pVTZ

目前所有鈰氣化合物都沒有相關的熱力學的實驗數據，我們實驗室採用 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 的結構來做 CCSD(T)/aug-cc-pVQZ 的單點能量計算，再利用 aug-cc-pVnZ ($n = T、Q$)所得的 CCSD(T) 能

量外插至無窮大基底函數 CBS (complete basis set)所得到的結果作為
鈹氣分子線性分解的標準能量。CBS 的公式為:

$$E_x = E_{lim} + BX^{-3} \quad (1)$$

E_{lim} 、 B 為我們需要計算的未知數，分別為化合物的標準絕對能
量、常數。 E_x 、 X 為已知的值，分別為 CCSD(T)預測化合物的絕對能
量、根據 E_x 使用的基底函數而不同的係數。

E_x 根據使用的基底函數 aug-cc-pVTZ、aug-cc-pVQZ，分別分為
 E_3 、 E_4 。 E_3 、 E_4 的公式為:

$$E_3 = E_{lim} + B3^{-3} \quad (2)$$

$$E_4 = E_{lim} + B4^{-3} \quad (3)$$

公式(2)減公式(3)，得到公式(4)。

$$(E_3 - E_4) = B(3^{-3} - 4^{-3}) \quad (4)$$

公式(4)兩邊同除以 $(3^{-3} - 4^{-3})$ 得到 B 的值。 B 的值代入公式(2)或(3)
得到化合物的 E_{lim} 。使用鈹氣分子之線性分解反應物、產物的 E_{lim} 計
算本研究中鈹氣分子線性分解的標準能量。

研究中運用的化學計算軟體為 Gaussian 09 D.01⁴⁴ 程式。我們藉
由測試知道化學計算軟體 Gaussian 有一些版本預測化合物的絕對能
量之間有差異，此問題為計算電子相關效應時 frozen-cores 定義不同
造成的。使用不同版本的 Gaussian 計算第五週期之後的元素常使用

有效核位能函數 effective core potential (ECP) 來取代內層電子，例如 Xe 在 aug-cc-pVnZ-pp 的基底函數中，最內層的 28 個電子被 ECP 取代，但由於不同 Gaussian 版本的定義之 frozen core 不同，例如，G09 rev.D 以前是將 Xe ECP 外的 8 個電子視為內層電子，但以後的版本包括 G16 則是沒有將 Xe ECP 外的電子視為內層電子，因此所得到的能量以及鍵能會有一些差距。由於本研究是使用 G09 rev.D，在對含有 Xe 的分子上與之前的研究使用 G09 rev.A 的結果會有些微的差距。例如：本研究中 FXeBNH 的線性分解標準能量為 57.9 kcal/mol，而過去的為 61.3 kcal/mol。HArF 的線性分解標準能量為 10.1 kcal/mol，而過去的為 9.5 kcal/mol。含其他鈹氣的鈹氣分子之標準能量沒有差異。

表 3.1 為本研究中使用的 DFT 與 MP2 方法組合。考慮到 core-core repulsion 的問題，MP2、MC-MP2、MC-MP2-rc 方法能量校正項中 HF 方法修正項與 DFT 方法能量項的係數之總和必須為 1。根據實驗室過去的經驗，能量公式中可調整係數不應超過標準分子的總數除以 10 的數目，而我們本研究使用的標準鈹氣分子總數為 39 種，所以我們將使用方法組合中可調整係數控制在 4 個以下。

3.4 結果與討論

3.4.1 測試不同理論方法預測鈹氣分子的線性分解能量之表現

首先我們使用過去測試預測 25 種鈹氣分子的鍵能之準確度的理

論方法⁴⁵預測 39 種鈹氣分子的線性分解能量，並且預測的結果與表 3.2 中鈹氣分子的標準線性分解能量比較，測試不同理論方法預測鈹氣分子的線性分解能量之準確度。表 3.3 為不同理論方法預測 39 種鈹氣分子的線性分解能量之平均絕對誤差(Mean unsigned error, MUE)。CCSD(T)搭配 aptz、apqz 預測鈹氣分子的線性分解能量之 MUE 分別為 2.0、0.8 kcal/mol。由於標準分子中存在陰離子分子，所以理論方法搭配的基底函數選擇含有 diffuse functions 的 apdz 和 aptz。我們也計算理論方法搭配沒有 diffuse functions 的 pdz 和 ptz 的結果。由於後面的方法組合測試中 MP2 方法校正項會使用到 HF 方法，所以也列出 HF 方法搭配不同基底函數的結果。

從表 3.3 的結果中我們知道，結果最好的方法為 MPW1B95 泛函搭配 aptz 基底函數，MUE 都為 1.8 kcal/mol。次佳的方法為 B2GP-PLYP 泛函搭配 aptz 基底函數，MUE 為 2.0 kcal/mol。再其次是 MPW1PW91 與 BMK 泛函搭配 aptz 基底函數，MUE 分別為 2.6 及 2.7 kcal/mol。文獻中常用的理論方法 MP2、B3LYP 方法，它們最好的結果分別為搭配 apdz、aptz，MUE 分別為 4.9、3.0 kcal/mol。預測主族化合物之性質不錯的 M06-2X 泛函，它最好的結果為搭配 aptz，MUE 為 5.8 kcal/mol。我們過去預測鈹氣化合物之鍵能較好的 DSD-BLYP 泛函，它最好的結果為搭配 aptz，MUE 為 6.6 kcal/mol。DFT 方法中，許多

搭配 aptz 的表現較佳，並且搭配 pdz 的準確度最差。許多理論方法搭配 apdz 的結果比搭配 pdz 的為降低 4.1 kcal/mol 以上，而搭配 aptz 的結果比搭配 ptz 的結果為降低 0.2 kcal/mol 以上。理論方法搭配的基底函數有 diffuse functions 能再降低預測 39 種鈍氣分子的線性分解能量之誤差。

我們根據上述測試結果挑選出幾個 DFT 方法進行接下來的方法組合測試，它們分別為 MPW1B95、B98、B3LYP 和 MPW1PW91 泛函。

3.4.2 不同 DFT 方法使用 MC-DFT 方法的表現

為了降低預測標準鈍氣分子的線性分解能量之 MUE，我們嘗試使用 MC-DFT 方法搭配不同基底函數組合。表 3.4 為 DFT 方法使用 MC-DFT 方法的方法組合預測標準鈍氣分子的線性分解能量之 MUE。

從表 3.4 的結果中我們知道，搭配兩種基底函數最好的方法組合為 MPW1B95、MPW1PW91 泛函分別搭配 ptz/aptz、apdz/aptz，MUE 都為 1.6 kcal/mol。其它 DFT 方法搭配的基底函數組合中含有 aptz 的 MUE 都較低，他們比搭配 aptz 的 MUE 降低 0.1 kcal/mol 左右。許多 DFT 方法搭配 pdz/apdz、ptz/aptz 的可調係數 1.0 以下，而搭配 pdz/ptz、apdz/aptz 的可調係數 1.20 以上。調整基底函數的 diffuse functions 修

正項對 MUE 影響較小，而調整 polarization functions 修正項對 MUE 有較大的影響。MPW1PW91 泛函搭配許多基底函數組合的可調係數都 1.20 以上，並且搭配 pdz/ptz、apdz/aptz 的可調係數都 1.53 以上。MPW1PW91 泛函調整基底函數的 polarization 或 diffuse functions 修正項對 MUE 有較大影響，並且調整 polarization functions 修正項的影響較明顯。

我們之後嘗試 MC-DFT 方法搭配三種基底函數的方法組合，基底函數組合分別為 pdz/ptz/aptz、pdz/apdz/aptz、pdz/ptz/apdz。最好的方法為 MPW1B95 泛函搭配 pdz/apdz/aptz，MUE 都為 1.2 kcal/mol，此 MUE 比搭配 aptz 的為相差 0.6 kcal/mol。其它 DFT 方法搭配 pdz/ptz/aptz、pdz/apdz/aptz、pdz/ptz/apdz 的 MUE 都為 1.3 kcal/mol 以上，它們比搭配 aptz 的 MUE 大概為再降低 0.3 kcal/mol 以上。許多 DFT 方法搭配 pdz/ptz/aptz、pdz/ptz/apdz 的可調係數中，ptz 的 polarization functions 修正項的可調係數比 aptz、apdz 的 diffuse functions 修正項提高 0.30 以上，而搭配 pdz/apdz/aptz 的可調係數中，aptz 的 polarization functions 修正項的可調係數比 apdz 的 diffuse functions 修正項提高 1.05 以上。調整基底函數的 polarization functions 修正項比調整 diffuse functions 修正項較影響理論方法預測鈹氣分子的線性分解能量之 MUE。

利用 MC-DFT 方法預測鈍氣化合物，我們建議使用 MPW1B95 搭配 pdz/apdz/aptz 或 MPW1PW91 搭配 pdz/apdz/aptz。若只用二種基底函數，我們建議使用 MPW1B95 搭配 ptz/aptz 或 MPW1PW91 搭配 apdz/aptz，但其實計算量與三種基底函數差距很小。

3.4.3 不同 DFT 方法添加 MP2 方法能量校正項的表現

我們接著測試 DFT 方法添加 MP2 方法能量校正項預測鈍氣分子的表現。表 3.5 為不同 DFT 方法添加 MP2 方法能量校正項預測 39 種鈍氣分子的線性分解能量之 MUE。DFT 方法只搭配 aptz。我們也測試單純 MP2 方法能量校正項搭配基底函數預測 39 種鈍氣分子的線性分解能量之 MUE，了解 DFT 方法對於此方法組合的 MUE 降低之貢獻程度。

從表 3.5 的結果中我們知道，結果最好的方法為 MPW1B95 泛函添加 MP2 方法搭配 ptz，MUE 為 1.6 kcal/mol，而他的 MUE 比 MPW1B95 泛函搭配 aptz 的降低 0.2 kcal/mol。其他 DFT 方法結果較好的都為 MP2 方法搭配 ptz，他們的 MUE 比 DFT 方法搭配 aptz 的降低 0.5 kcal/mol 以上。MP2 方法加入 DFT 方法搭配 aptz 的 MUE 與單純 MP2 方法能量校正項的比較，MUE 都降低 1.7 kcal/mol 以上，表示單純 MP2 方法能量校正項並無法將 MUE 降到 4.3 kcal/mol 以下，表現最好的 MP2 搭配 apdz 其 MUE 為 4.3 kcal/mol。許多 DFT 方法

添加 MP2 方法的可調係數中，DFT 方法的可調係數為 0.71 以上，DFT 方法對 MUE 影響較大。單純 MP2 方法能量校正項的可調係數中，除了 MP2 方法搭配 pdz 的 c_2 可調係數為 1.30，搭配其他基底函數的接近 1.0 左右，調整單純 MP2 方法能量校正項對 MUE 影響不大。

DFT 方法添加 MP2 方法能量校正項預測鈍氣化合物，我們建議使用 MPW1B95 泛函搭配 aptz，而添加 MP2 方法搭配 ptz。為了減少時間成本，我們建議添加 MP2 方法搭配 pdz，它的 MUE 比 MP2 方法搭配 ptz 的僅提高 0.1 kcal/mol 左右。

3.4.4 不同 DFT 方法添加 MC-MP2、MC-MP2-rc 方法能量校正項的表現

我們嘗試 MP2 方法能量校正項應用 MC-DFT 方法的 MC-MP2 方法能量校正項，希望預測 39 種鈍氣分子的線性分解能量之 MUE 能再進一步降低。為了避免 DFT 方法使用的方法組合預測之結果使人懷疑所得到的結果是藉由增加過多修正項導致誤差降低，所以我們也測試減少修正項的 MC-MP2-rc (reduction coefficient) 方法能量校正項。我們選擇 MPW1B95、MPW1PW91 泛函進行此測試。表 3.6 為不同 DFT 方法添加 MC-MP2 方法的方法組合預測 39 種鈍氣分子的線性分解能量之 MUE。DFT 方法只搭配 aptz。

表 3.6 的結果中我們知道，最好的方法為 MPW1B95 泛函添加 MC-MP2 方法搭配 apdz/apdz/ptz，MUE 為 1.3 kcal/mol，此 MUE 比 MPW1B95 泛函搭配 aptz 的降低 0.5 kcal/mol，與 MPW1B95 泛函搭配 pdz/apdz/ptz 的差異不大，但付出較多時間成本，我們不推薦 DFT 方法添加 MC-MP2 方法的方法組合。許多 MPW1PW91 泛函搭配 MC-MP2 方法的 MUE 為 1.8 kcal/mol 以上。許多 DFT 添加 MC-MP2-rc 或 MC-MP2 方法搭配相同基底函數組合的 MUE 差異不大。DFT 方法添加 MC-MP2 方法的 MUE 比單純 MC-MP2 方法的 MUE 要低 1.5 kcal/mol 以上，表示 DFT 方法對於降低 MUE 仍為主要貢獻。

單純 MC-MP2 方法搭配不同基底函數組合的 MUE 比 MP2 搭配 apdz 的降低 0.7 kcal/mol 以上，而最好的方法組合為單純 MC-MP2 方法搭配 pdz/pdz/ptz，它的 MUE 比 MP2 搭配 apdz 的降低 1.6 kcal/mol，並且所付出的時間成本比其它基底函數組合的較少。MC-MP2 方法對 MP2 方法預測 39 種鈍氣分子的線性分解能量之 MUE 降低有較大的幫助，但需要付出較多時間成本。

DFT 方法添加 MC-MP2、MC-MP2-rc 方法預測鈍氣化合物，我們建議使用 MPW1B95 泛函搭配 aptz 而添加 MC-MP2 方法搭配 apdz/apdz/ptz。在意方法組合的修正項過多，我們建議 MC-MP2-rc 方法搭配 apdz/apdz/ptz，它的 MUE 與 MC-MP2 方法的差異不大。

由於 DFT 方法添加 MC-MP2 方法增加的時間成本較多，並且沒有比 MC-DFT 方法來的準確，所以我們不推薦此方法組合預測鈍氣化合物的線性分解能量。

3.4.5 不同理論方法使用方法組合預測主族化合物的總鍵能之表現

我們測試不同理論方法使用方法組合預測 39 種鈍氣分子的線性分解能量加上 109 種主族分子的總鍵能之準確度。DFT 方法主要為 MPW1B95、MPW1PW91 泛函。由於傳統預測化學分子所使用的理論方法通常為 MP2、B3LYP 方法，所以我們也列出使用 MP2、B3LYP 方法預測 39 種鈍氣分子與 109 種主族分子的整體之 MUE。表 3.7 為不同理論方法使用方法組合預測 109 種主族分子與 39 種鈍氣分子的整體之 MUE。

表 3.7 的結果中我們知道，理論方法搭配單一基底函數預測整體的結果中，最好的方法為 MPW1B95 泛函搭配 aptz，MUE 為 2.7 kcal/mol，而預測 109 種主族分子的總鍵能、39 種鈍氣分子的線性分解能量之 MUE 分別為 3.0、1.8 kcal/mol。其他理論方法搭配單一基底函數預測整體的 MUE 比 MPW1B95 泛函搭配 aptz 的提高 0.4 kcal/mol 以上，而許多預測 109 種主族分子、39 種鈍氣分子的 MUE 分別為提高 0.2、0.8 kcal/mol 以上。

預測整體 MUE 最好的方法組合為(MPW1B95/aptz +

MC-MP2-rc/apdz/apdz/ptz), MUE 為 2.4 kcal/mol, 此 MUE 比 MPW1B95 方法搭配 aptz 的降低 0.3 kcal/mol, 而預測 109 種主族分子、39 種鹼氣分子的 MUE 分別為降低 0.3、0.2 kcal/mol。其他較少時間成本的方法組合預測整體、109 種主族分子、39 種鹼氣分子的 MUE 與 MPW1B95 泛函搭配 aptz 的差異不大。

我們嘗試對 39 種鹼氣分子線性分解能量或 109 種主族分子總鍵能的 MUE 乘上大於 1 的係數之整體加權 MUE, 希望預測整體的 MUE 偏向降低鹼氣分子的線性分解能量誤差。表 3.8、表 3.9 分別為 39 種鹼氣分子、109 種主族分子的鍵能 MUE 乘上係數使用方法組合預測 109 種主族分子與 39 種鹼氣分子的整體加權 MUE。圖 3.1、圖 3.2 分別為方法組合預測 39 種鹼氣分子、109 種主族分子的鍵能 MUE 乘上係數的整體之加權平均絕對誤差(MUE)對主族分子的總鍵能、鹼氣分子的線性分解能量之 MUE 的影響。

表 3.8 的結果中我們知道, 最好的方法組合為(MPW1B95/aptz + MC-MP2/pdz/pdz/ptz), 整體 MUE 為 2.5 kcal/mol, 比 MPW1B95 搭配 aptz 的降低 0.2 kcal/mol, 而此方法組合預測 109 種主族分子、39 種鹼氣分子的 MUE 比 MPW1B95 泛函搭配 aptz 的降低 0.2、0.2 kcal/mol。

表 3.9 的結果中我們知道, 最好的方法組合為(MPW1B95/aptz +

MC-MP2-rc/pdz/pdz/ptz), 整體 MUE 為 2.4 kcal/mol, 比 MPW1B95 泛函搭配 aptz 的降低 0.3 kcal/mol, 而此方法組合預測 109 種主族分子、39 種鈍氣分子的 MUE 分別為 2.5、2.3 kcal/mol。

我們測試過方法組合預測 109 種主族分子的總鍵能、39 種鈍氣分子的線性分解能量之 MUE 較準確的公式用於預測整體、109 種主族分子或 39 種鈍氣分子的 MUE。

表 3.10 為方法組合使用預測 39 種鈍氣分子的線性分解能量 MUE 的公式預測 109 種主族分子的總鍵能、整體之 MUE。從表 3.10 的結果中我們知道, 最好的方法組合為(MPW1B95/aptz + MC-MP2/ptz), 預測鈍氣分子的線性分解能量 MUE 為 1.6 kcal/mol, 比 MPW1B95 搭配 aptz 的降低 0.2 kcal/mol。此方法組合的公式預測 109 種主族分子的總鍵能、整體之 MUE 分別為 3.0、2.7 kcal/mol, 與 MPW1B95 泛函搭配 aptz 的沒差異。通常方法組合預測鈍氣分子的線性分解能量 MUE 較好之公式用於預測 109 種主族分子的總鍵能、整體之 MUE 都較大。

表 3.11 為方法組合使用預測 109 種主族分子的總鍵能 MUE 之公式預測 39 種鈍氣分子的線性分解能量、整體之 MUE。從表 3.11 結果中我們知道, 最好的方法組合為(MPW1B95/aptz + MC-MP2/pdz/pdz/ptz), 預測 109 種主族分子的總鍵能 MUE 為 2.4

kcal/mol，比 MPW1B95 泛函搭配 aptz 的降低 0.6 kcal/mol。此方法組合的公式預測 39 種鈍氣分子的線性分解能量、整體之 MUE 分別為 3.3、2.6 kcal/mol。方法組合預測 109 種主族分子的總鍵能 MUE 較不錯之公式用於預測 139 種鈍氣分子的線性分解能量都較不理想。由於整體中 109 種主族分子的總鍵能 MUE 佔大多數，使得整體 MUE 的結果傾向預測 109 種主族分子的結果。

由於鈍氣分子的彎曲分解反應同時含有主族分子和鈍氣分子的鍵能反應，我們認為預測整體的 MUE 較不錯之方法組合應用於預測鈍氣分子的彎曲分解能量之結果也一樣不錯。為求得整體誤差的平衡，我們建議為(MPW1B95/aptz + MC-MP2-rc/pdz/pdz/ptz)，而考慮時間成本為(MPW1B95/ptz/aptz)或(MPW1B95/aptz + MP2/pdz)。預測主族分子的鍵能，我們建議為 M06-2X 泛函搭配 aptz。

3.5 結論

我們使用過去測試 25 種鈍氣分子的鍵能之理論方法搭配 aptz、apdz 單點計算 39 種鈍氣分子的線性分解反應物和產物之標準結構，得到理論方法預測 39 種鈍氣分子的線性分解能量。此能量與 39 種鈍氣分子的標準能量比較得到不同理論方法的準確度。我們從測試的理論方法中挑選出 MPW1B95、MPW1PW91、B98 和 B3LYP 泛函進行方法組合的測試。

四種 DFT 方法搭配單一基底函數預測 39 種鈍氣分子的線性分解能量之結果中，最好的方法為 MPW1B95 泛函搭配 aptz，MUE 為 1.8 kcal/mol。其他 DFT 方法搭配基底函數的 MUE 為 2.6 kcal/mol 以上。使用 MC-DFT 方法搭配不同基底函數組合的結果中，最好的方法組合為 MPW1B95 泛函搭配 pdz/apdz/aptz，MUE 為 1.2 kcal/mol。其他 DFT 方法搭配基底函數組合的 MUE 大概為 1.3 kcal/mol 以上。

DFT 方法添加 MP2 方法能量校正項預測 39 種鈍氣分子的線性分解能量之結果中，最好的方法組合為 MPW1B95 泛函添加 MP2 方法搭配 ptz，MUE 為 1.6 kcal/mol。其他 DFT 方法添加 MP2 方法的方法組合之 MUE 為 1.7 kcal/mol 以上。

DFT 方法添加 MC-MP2、MC-MP2-rc 方法能量校正項預測 39 種鈍氣分子的線性分解能量之結果中，最好的方法組合為 MPW1B95 泛函添加 MC-MP2 方法搭配 apdz/apdz/aptz 的 MUE 都為 1.3 kcal/mol。其他 DFT 方法添加 MC-MP2 方法的方法組合之 MUE 為 1.4 kcal/mol 以上。許多 DFT 方法添加 MC-MP2-rc 或 MC-MP2 方法搭配相同基底函數組合的 MUE 差異不大。

方法組合預測 109 種主族分子的總鍵能和 39 種鈍氣分子的線性分解能量之整體 MUE 的結果中，最好的方法組合為(MPW1B95/aptz + MC-MP2-rc/apdz/apdz/aptz)。考慮付出的時間成本，較好的方法組合

為(MPW1B95/ptz/aptz)。

方法組合預測整體加權 MUE 的結果中，最好的方法組合為(MPW1B95/aptz + MC-MP2/pdz/pdz/ptz)。

方法組合使用預測 109 種主族分子的總鍵能、39 種鈍氣分子的線性分解能量之 MUE 的公式預測整體、39 種鈍氣分子的線性分解能量或 109 種主族分子的總鍵能之 MUE 的結果中，沒有方法組合比 MPW1B95 泛函搭配 aptz 的更好。方法組合預測 109 種主族分子的總鍵能較好之公式預測 39 種鈍氣分子的線性分解能量都較不好，而方法組合預測 39 種鈍氣分子的線性分解能量較不錯之公式也有相同的現象。

根據測試結果，我們認為預測鈍氣分子的線性分解能量、彎曲分解能量的方法組合選擇中，分別為使用(MPW1B95/pdz/apdz/aptz)、(MPW1B95/aptz + MC-MP2-rc/pdz/pdz/ptz)，而預測鈍氣分子的彎曲分解能量考慮時間成本，我們建議使用(MPW1B95/ptz/aptz)或(MPW1B95/aptz + MP2/pdz)。這些方法均可略為提升 MPW1B95/aptz 的準確度。

3.6 參考文獻

1. G. Jana; S. Pan; G. Merino; P. K. Chattaraj. *J. Phys. Chem. A* **2018**, *122* (37), 7391–7401.
2. A. Cohen; J. Lundell; R. B. Gerber. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 6415.
3. N. Runeberg; M. Pettersson; L. Khriachtchev; J. Lundell; M. Räsänen. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 836.
4. T.-H. Li; C.-H. Mou; H.-R. Chen; W.-P. Hu. *J. Chem. Soc.* **2005**, 127, 9241-9245.
5. P. Antoniotti; S. Borocci; N. Bronzolino; P. Cecchi; F. Grandinetti. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 10144.
6. S. Borocci; N. Bronzolino; F. Grandinetti. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5033.
7. C. C. Lovallo; M. Klobukowski. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *368*, 589.
8. L. Belpassi; I. Infante; F. Tarantelli; L. Visscher. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1048.
9. C.-H. Mou; H. A. Witek. *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 244310.
10. W. L. Zou; Y. Liu; J. E. Boggs. *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *482*, 207.
11. Møller, C.; Plesset, M. S. *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618.
12. J. A. Pople; M. Head-Gordon; K. Raghavachari. *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 5968.
13. Scuseria, G. E.; Schaefer, H. F. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 3700.
14. Li, T.-H.; Liu, Y.-L.; Lin, R.-J.; Yeh, T.-Y.; Hu, W.-P. *Chemical Physics Letter*, **2007**, *434*, 38
15. Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864-B871.
16. Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133-A1138.

17. Laird, B. B.; Ross, R. B.; Ziegler, T. *in chemical Application of Density-Functional Theory*; Laird, B. B.; Ross, R. B.; Ziegler, T., Eds.; ACS Symposium Series 629, American Chemical Society, Washington, DC, **1996**; pp. 1-11.
18. Scuseria, G. E.; Staroverov, V. N. *in Theory and Applications of Computational Chemistry: The First Forty Years*; Dykstra, C. E., Frenking, G.; Kim, K. S.; Scuseria, G. E., Eds.; Elsevier, B. V., **2005**; pp. 669-724.
19. Becke, A. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
20. A. Halkier; T. Helgaker; P. Jørgensen; W. Klopper; H. Koch; J. Olsen; A. K. Wilson. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *286*, 243.
21. Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623.
22. Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B.* **1988**, *37*, 785.
23. Adamo, C.; Barone, V. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 664.
24. Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 1040.
25. Hehre, W. J.; Radom, L.; Schleyer, P. v. R.; Pople, J. A. *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley-VCH, New York, 1986.
26. Chen, J.-L.; Sun, Y.-L.; Wu, K.-J.; Hu, W.-P. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 1064.
27. Chen, J.-L.; Hong, J.-T.; Wu, K.-J.; Hu, W.-P. *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *468*, 307.
28. Schmider, H. L.; Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 9624.
29. Boese, A. D.; Martin, M. L. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 3405.
30. A. D. Becke.; *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
31. J. P. Perdew. *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822.

32. Zhao, Y.; Schultz, N. E.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Theory Comput.* **2006**, *2*, 364.
33. Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *Theor Chem Account* **2008**, *120*, 215-241.
34. D. Becke. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.
35. C. Lee.; W. T. Yang.; R. G. Parr. *Phys. Rev. B.* **1988**, *37*, 785.
36. Perdew, J. P. In *Electronic Structure of Solids '91*; Ziesche, P.; Esching, H.; Eds.; Akademie Verlag: Berlin, **1991**; p 11.
37. Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Ashvar, C. S.; Bak, K. L.; Taylor, P. R.; Frisch, M. J. *ACS Symp. Ser.* **1996**, *629*, 105.
38. Karton, A.; Tarnopolsky, A.; Lamere, J.-F.; Schatz, G. C.; Martin, J. M. L. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 12868.
39. Kozuch, S.; Gruzman, D.; Martin, J. M. L. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 20801.
40. Dunning J.; Thom, H. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007.
41. Kendall, R. A.; Dunning, J.; Thom, H. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6796.
42. Woon, D. E.; Dunning, J.; Thom, H. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1358.
43. Wilson, A. K.; Woon, D. E.; Peterson, K. A.; Dunning J.; Thom, H. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 7667.
44. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd,

- J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, N. J.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. Gaussian 09, revision D.01; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, **2013**.
45. Lai, T.-Y.; Yang, C.-Y.; Lin, H.-J.; Yang, C.-Y., Hu, W.-P. *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*(24), 244110.



表 3.1 本章使用方法組合的公式

公式名稱	公式說明	公式	可調係數
MC-DFT/B1/B2	DFT 方法使用 MC-DFT 方法搭配兩種基底函數	$E(\text{MC-DFT/B1/B2}) = E(\text{DFT/B1}) + c_1 [E(\text{DFT/B2}) - E(\text{DFT/B1})]$	c_1
MC-DFT/B1/B2/B3	DFT 方法使用 MC-DFT 方法搭配三種基底函數	$E(\text{MC-DFT/B1/B2/B3}) = E(\text{DFT/B1}) + c_1 [E(\text{DFT/B2}) - E(\text{DFT/B1})] + c_2 [E(\text{DFT/B3}) - E(\text{DFT/B2})]$	$c_1、c_2$
DFT + MP2	DFT 方法搭配單一基底函數並添加 MP2 方法能量校正項	$E(\text{DFT/B1} + \text{MP2/B2}) = c_1 E(\text{DFT/B1}) + (1 - c_1) E(\text{HF/B2}) + c_2 (E_2/\text{B2})$	$c_1、c_2$
DFT + MC-MP2	DFT 方法搭配單一基底函數並添加 MP2 方法能量校正項，MP2 方法能量校正項應用 MC-DFT 方法搭配多種基底函數	$E(\text{DFT/B1} + \text{MC-MP2/B2/B3/B4}) = c_1 E(\text{DFT/B1}) + (1 - c_1) E(\text{HF/B2}) + c_2 E(\text{HF/B4} - \text{HF/B2}) + c_3 (E_2/\text{B3}) + c_4 [(E_2/\text{B4}) - (E_2/\text{B3})]$	$c_1、c_2、c_3、c_4$
DFT + MC-MP2-rc	DFT 方法搭配單一基底函數並添加 MP2 方法能量校正項，MP2 方法能量校正項應用 MC-DFT 方法搭配多種基底函數和減少可調係數項	$E(\text{DFT/B1} + \text{MC-MP2-rc/B2/B3/B4}) = c_1 E(\text{DFT/B1}) + (1 - c_1) E(\text{HF/B2}) + c_2 (E_2/\text{B3}) + c_3 [(MP2/\text{B4}) - (MP2/\text{B3})]$	$c_1、c_2、c_3$

表 3.2 測試的 39 種含鈍氣 Ng 分子的標準線性分解能量^a (in kcal/mol)

XNgY (X + Ng + Y)	He	Ne	Ar	Kr	Xe
NgBeO (Ng + BeO)	5.2	5.5	12.4	14.5	17.8
HNgF (H + Ng + F)			10.1	28.5	52.3
HNgCCH (H + Ng + CCH)				9.3	31.5
FNgCCH (F + Ng + CCH)			8.3	35.1	67.5
FNgBO (H + Ng + BO)			5.8	26.8	53.8
FNgCN (H + Ng + CN)			-2.2	25.7	59.4
FNgCH ₃ (H + Ng + CH ₃)			0.7	19.2	43.2
FNgBNH (F + Ng + BNH)			13.1	32.5	57.9
FNgNBH (F + Ng + NBH)				22.3	59.3
HNgNBH (H + Ng + NBH)				8.7	33.0
FNgCC ⁻ (F + Ng + CC ⁻)	2.1		22.1	41.6	66.6
FNgO ⁻ (F + Ng + O ⁻)	17.1		35.5	55.9	83.1
HBNNgO ⁻ (NBH + Ng + O ⁻)				39.4	66.0

^a 理論方法搭配基底函數: CCSD(T)/CBS

表 3.3 不同理論方法預測 39 種鈍氣分子的線性分解能量之平均絕對誤差(MUE)^a (in kcal/mol)

理論方法	MUE			
	apdz	aptz	pdz	ptz
HF	64.8	62.6	71.4	64.1
MP2	4.9	8.2	18.7	7.3
B3LYP	4.1	3.0	11.5	4.0
MPW1B95	2.9	1.8	11.5	3.9
MPW1PW91	4.2	2.6	12.8	4.9
B98	3.3	2.8	10.5	3.4
BMK	5.5	2.7	14.4	4.8
B3P86	3.4	4.5	8.6	3.5
M05-2X	8.6	5.1	17.6	6.9
M06-2X	8.7	5.8	17.5	8.0
B2GP-PLYP	6.2	2.0	18.7	6.6
DSD-BLYP	11.8	6.6	26.2	12.1
BLYP	7.1	8.4	7.3	7.4
MPWB95	14.7	16.4	9.3	15.7
MPWPW91	10.0	11.7	6.5	10.7

^a CCSD(T)搭配 aptz、apqz 的 MUE 分別為 2.0、0.8 kcal/mol

表 3.4 不同 DFT 方法使用 MC-DFT 方法的方法組合^a預測 39 種鈍氣化合物的線性分解能量之平均絕對誤差(MUE)和可調係數 (in kcal/mol)

理論方法	MUE										
	aptz	pdz/apdz	pdz/ptz	ptz/aptz	apdz/aptz	pdz/ptz/aptz	pdz/apdz/aptz		pdz/ptz/apdz		
MPW1B95	1.8	2.7	2.3	1.6	1.7	1.5	1.2		1.7		
MPW1PW91	2.6	3.7	2.2	2.6	1.6	1.8	1.3		1.9		
B98	2.8	3.3	3.0	2.3	2.8	2.3	1.9		2.5		
B3LYP	3.0	4.1	2.9	2.7	2.8	2.5	1.9		2.7		
		c_1^b	c_1	c_1	c_1	c_1	c_2	c_1	c_2	c_1	c_2
MPW1B95		1.069	1.359	0.736	1.434	1.107	0.680	0.863	1.941	1.273	0.444
MPW1PW91		1.199	1.542	1.050	2.456	1.329	0.413	0.897	2.691	1.438	0.296
B98		0.983	1.249	0.688	1.114	0.986	0.692	0.775	1.831	1.182	0.389
B3LYP		1.042	1.373	0.601	1.842	1.226	0.419	0.739	2.414	1.302	0.300

^a 公式為表 3.2 中的 MC-DFT/B1/B2

^b c_n : 可調係數

表 3.5 不同 DFT 方法添加 MP2^a 方法能量校正項的方法組合^b 預測 39 種鈍氣化合物的線性分解能量之平均絕對誤差(MUE)和可調係數 (in kcal/mol)

理論方法	添加 MP2 方法能量校正項搭配的基底函數之 MUE									
	DFT/aptz	pdz		apdz		ptz		aptz		
MPW1B95	1.8	1.7		1.8		1.6		1.8		
MPW1PW91	2.6	2.1		2.1		1.9		2.0		
B98	2.8	2.4		2.5		2.3		2.4		
B3LYP	3.0	2.7		2.8		2.4		2.6		
MP2 ^d	NA	12.7		4.7		7.2		4.3		
		c_1^c	c_2	c_1	c_2	c_1	c_2	c_1	c_2	
MPW1B95		0.941	0.083	0.920	0.082	0.888	0.112	0.902	0.088	
MPW1PW91		0.942	0.119	0.853	0.170	0.861	0.164	0.818	0.180	
B98		0.900	0.118	0.935	0.047	0.748	0.235	0.825	0.142	
B3LYP		0.828	0.237	0.745	0.252	0.707	0.297	0.609	0.346	
MP2		0.000	1.300	0.00	1.019	0.000	0.986	0.000	0.907	

^a MP2 搭配 apdz 的 MUE 為 4.9 kcal/mol

^b 公式為表 3.2 中的 DFT + MP2

^c c_n : 可調係數

^d 單純 MP2 方法能量校正項

表 3.6 不同 DFT 方法添加 MC-MP2^a、MC-MP2-rc 方法能量校正項的方法組合^b 預測 39 種鈹氣化合物的線性分解能量之平均絕對誤差 (MUE)(in kcal/mol)

理論方法	MP2 方法能量校正項應用 MC-DFT 方法搭配的基底函數組合	添加 MC-MP2 方法的 MUE	添加 MC-MP2-rc 方法的 MUE
MPW1B95	DFT/aptz	1.8	
	pdz/pdz/apdz	1.6	1.6
	ptz/ptz/aptz	1.5	1.6
	apdz/ptz/aptz	1.7	
	ptz/apdz/aptz	1.5	
	pdz/pdz/ptz	1.5	1.6
	apdz/apdz/aptz	1.3	1.3
MPW1PW91	DFT/aptz	2.6	
	pdz/pdz/apdz	1.9	2.1
	ptz/ptz/aptz	1.8	1.9
	apdz/ptz/aptz	2.0	
	ptz/apdz/aptz	1.8	
	pdz/pdz/ptz	1.8	1.8
	apdz/apdz/aptz	1.4	1.4
MC-MP2 方法	pdz/pdz/apdz	4.1	4.4
	ptz/ptz/aptz	3.7	4.0
	apdz/ptz/aptz	3.8	
	ptz/apdz/aptz	4.2	
	pdz/pdz/ptz	3.3	3.6
	apdz/apdz/aptz	3.9	3.9

^a MP2 搭配 apdz 的 MUE 為 4.9 kcal/mol

^b 公式為表 3.2 中的 (DFT + MC-MP2)、(DFT + MC-MP2-rc)

表 3.7 不同理論方法使用方法組合^a預測 109 種主族分子與 39 種鈍氣分子的整體之平均絕對誤差(MUE) (in kcal/mol)

方法組合	整體 MUE(148)	主族分子總鍵能 MUE(109)	鈍氣分子線性分解能量 MUE(39)
MP2/aptz	7.4	7.1	8.2
MP2/ptz	7.7	7.8	7.3
B3LYP/aptz	4.9	5.6	3.0
B3LYP/ptz	4.9	5.2	4.0
MPW1B95/aptz	2.7	3.0	1.8
MPW1B95/ptz	3.5	3.4	3.9
MPW1PW91/aptz	4.6	5.3	2.6
MPW1PW91/ptz	5.1	5.2	4.9
B98/aptz	4.2	4.7	2.8
B98/ptz	4.2	4.5	3.4
BMK/aptz	3.1	3.2	2.7
BMK/ptz	3.9	3.5	4.8
M06-2X/aptz	3.6	2.8	5.8
M06-2X/ptz	4.3	3.0	8.0
MPW1B95/ptz/aptz	2.7	3.0	1.7
MPW1B95/pdz/apdz/aptz	2.7	3.0	1.8

MPW1B95/pdz/ptz/aptz	2.7	3.0	1.7
MPW1B95/pdz/ptz/apdz	2.6	2.9	1.8
MPW1B95/aptz + MP2/aptz	2.6	2.9	1.8
MPW1B95/aptz + MP2/ptz	2.6	2.9	1.7
MPW1B95/aptz + MP2/apdz	2.6	2.9	1.8
MPW1B95/aptz + MP2/pdz	2.6	2.9	1.9
MPW1B95/aptz + MC-MP2/pdz/pdz/ptz	2.4	2.5	2.1
MPW1B95/aptz + MC-MP2-rc/apdz/apdz/aptz	2.4	2.7	1.6
MPW1B95/aptz + MC-MP2-rc/pdz/pdz/ptz	2.4	2.5	2.1

^a 方法組合詳細的公式為表 3.2



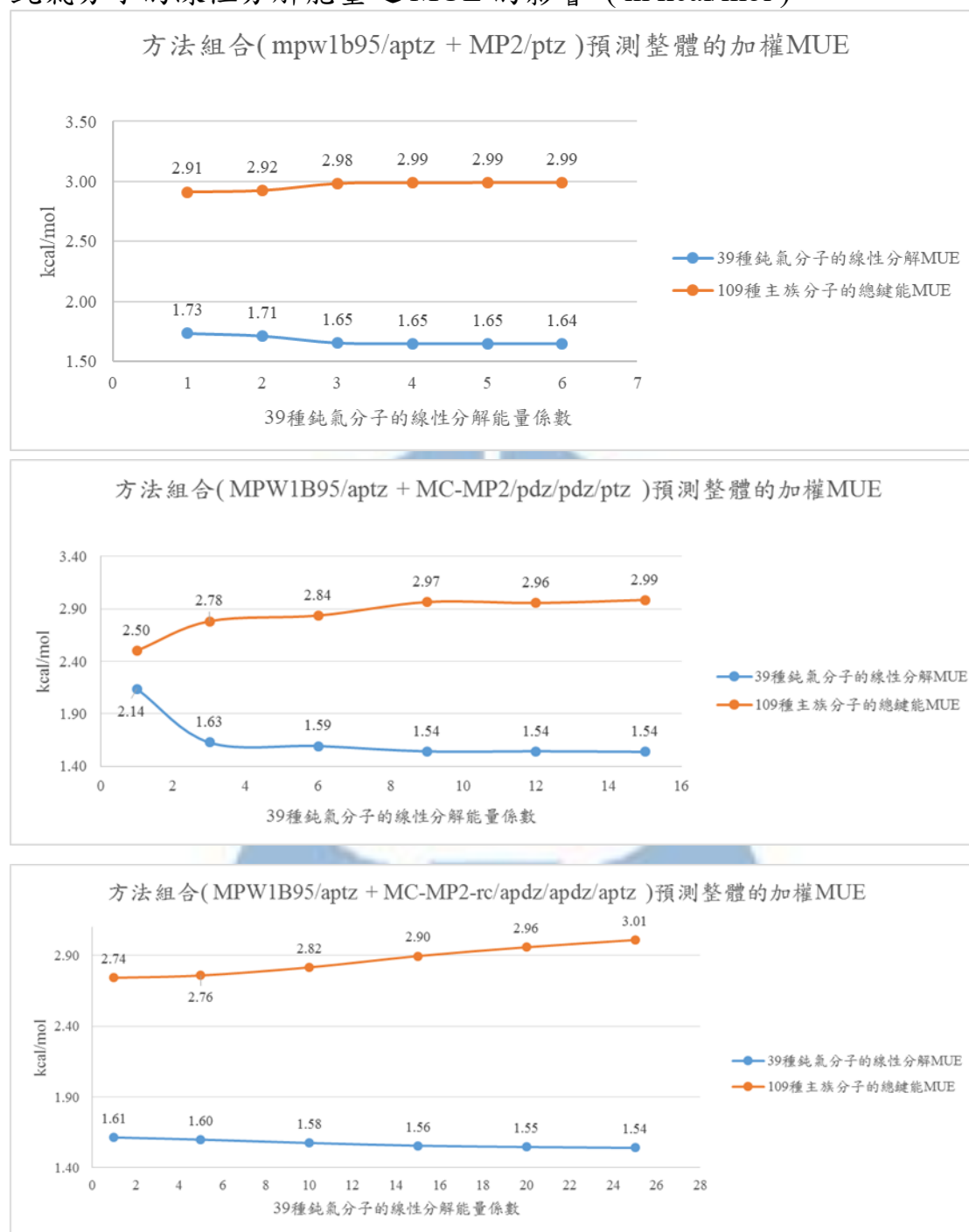
表 3.8 方法組合^a預測 109 種主族分子與 39 種鹼氣分子的整體之加權平均絕對誤差(MUE) (in kcal/mol)

方法組合	鹼氣分子的線性分解能量 MUE 之係數	整體加權 MUE ^b (148)	整體 MUE(148)	主族分子總鍵能 MUE(109)	鹼氣分子線性分解能量 MUE(39)
MPW1B95/aptz + MP2/ptz	1	2.6	2.6	2.9	1.7
	2	3.1	2.6	2.9	1.7
	3	3.5	2.6	3.0	1.7
	4	3.9	2.6	3.0	1.6
MPW1B95/aptz + MC-MP2/pdz/pdz/ptz	1	2.4	2.4	2.5	2.1
	3	3.3	2.5	2.8	1.6
MPW1B95/aptz + MC-MP2-rc/apdz/apdz/aptz	1	2.4	2.4	2.7	1.6

^a 方法組合詳細的公式為表 3.2

^b 整體加權 MUE = $\frac{\text{總 109 種主族分子的總鍵能 MUE} + (\text{鹼氣分子的線性分解能量 MUE 之係數}) \times (\text{總 39 種鹼氣分子的線性分解能量 MUE})}{109 \text{ 種主族分子的總鍵能資料數} + 39 \text{ 種鹼氣分子的線性分解能量資料數}}$

圖 3.1 方法組合^a預測 39 種鈍氣分子的線性分解能量之平均絕對誤差 (MUE) 乘上不同係數的整體之加權 MUE 對 109 種主族分子的總鍵能、鈍氣分子的線性分解能量之 MUE 的影響 (in kcal/mol)



^a 方法組合詳細的公式為表 3.2

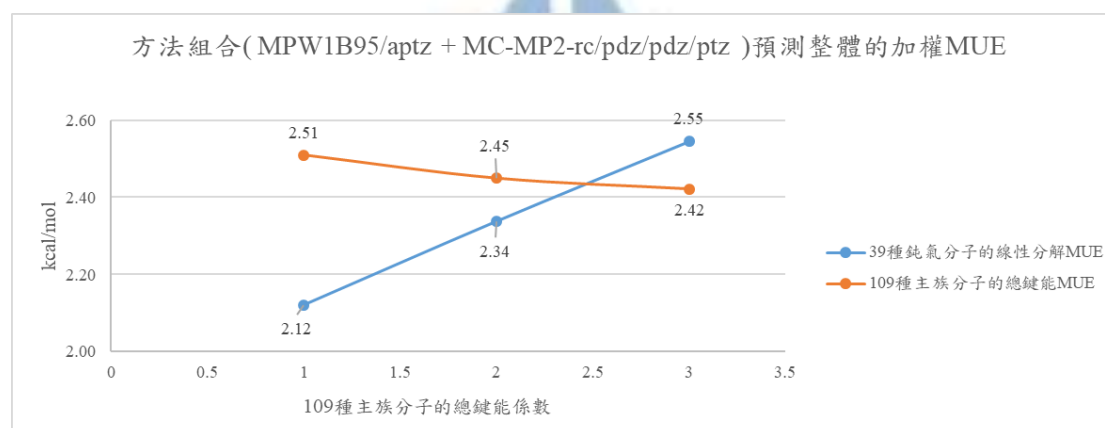
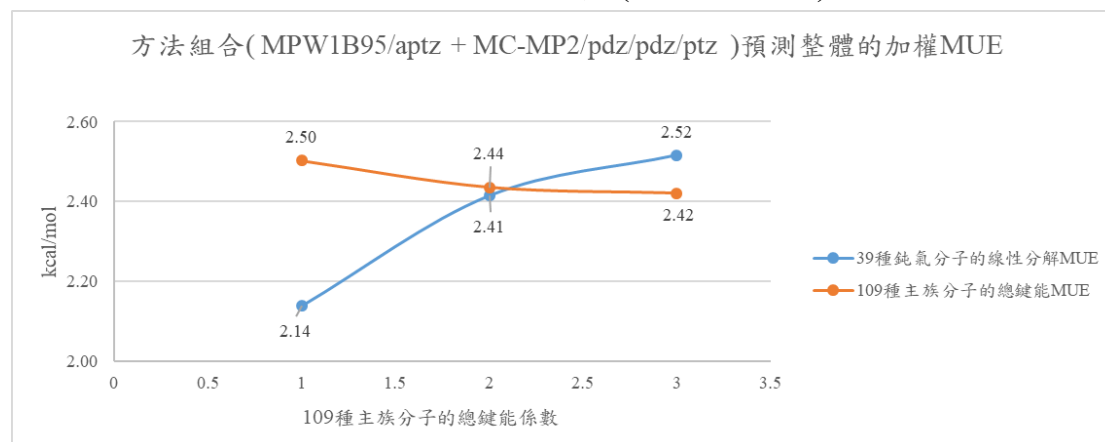
表 3.9 方法組合^a預測 109 種主族分子與 39 種鈍氣分子的整體之加權平均絕對誤差(MUE) (in kcal/mol)

方法組合	主族分子的總鍵能 MUE 之係數	整體加權 MUE ^b (148)	整體 MUE(148)	主族分子總鍵能 MUE(109)	鈍氣分子線性分解能量 MUE(39)
MPW1B95/aptz + MC-MP2/pdz/pdz/ptz	1	2.4	2.4	2.5	2.1
	2	4.2	2.4	2.4	2.4
MPW1B95/aptz + MC-MP2-rc/pdz/pdz/ptz	1	2.4	2.4	2.5	2.1
	2	4.2	2.4	2.5	2.3

^a 方法組合詳細的公式為表 3.2

^b 整體加權 MUE =
$$\frac{(\text{主族分子的總鍵能 MUE 之係數}) \times (\text{總 109 種主族分子的總鍵能 MUE}) + \text{總 39 種鈍氣分子的線性分解能量 MUE}}{109 \text{ 種主族分子的總鍵能資料數} + 39 \text{ 種鈍氣分子的線性分解能量資料數}}$$

圖 3.2 方法組合^a預測 109 種主族分子的總鍵能之平均絕對誤差(MUE) 乘上不同係數的整體之加權 MUE 對 109 種主族分子的總鍵能、銻氣分子的線性分解能量之 MUE 的影響 (in kcal/mol)



^a 方法組合詳細的公式為表 3.2

表 3.10 方法組合^a使用預測 39 種鈍氣分子的線性分解能量 MUE 之公式預測 109 種主族分子與 39 種鈍氣分子的整體之平均絕對誤差(MUE) (in kcal/mol)

方法組合	鈍氣分子線性分解能量 MUE(39)	主族分子總鍵能 MUE(109)	整體 MUE(148)
MPW1B95/ptz/aptz	1.6	3.1	2.7
MPW1B95/pdz/apdz/aptz	1.2	7.1	5.6
MPW1B95/pdz/ptz/aptz	1.5	3.2	2.8
MPW1B95/pdz/ptz/apdz	1.5	3.2	2.8
MPW1B95/aptz + MP2/aptz	1.8	3.1	2.8
MPW1B95/aptz + MP2/ptz	1.6	3.0	2.7
MPW1B95/aptz + MP2/apdz	1.8	3.3	2.9
MPW1B95/aptz + MP2/pdz	1.7	3.5	3.0
MPW1B95/aptz + MC-MP2/pdz/pdz/ptz	1.5	3.0	2.6
MPW1B95/aptz + MC-MP2-rc/apdz/apdz/aptz	1.3	12.6	9.6
MPW1B95/aptz + MC-MP2-rc/pdz/pdz/ptz	1.6	3.3	2.8

^a 方法組合詳細的公式為表 3.2

表 3.11 方法組合^a使用預測 109 種主族分子的總鍵能 MUE 之公式預測 109 種主族分子與 39 種鹼氣分子的整體之平均絕對誤差(MUE) (in kcal/mol)

方法組合	主族分子總鍵能 MUE(109)	鹼氣分子線性分解能量 MUE(39)	整體 MUE(148)
MPW1B95/ptz/aptz	2.7	6.9	3.8
MPW1B95/pdz/apdz/aptz	2.7	5.1	3.3
MPW1B95/pdz/ptz/aptz	2.7	7.4	3.9
MPW1B95/pdz/ptz/apdz	2.7	4.3	3.1
MPW1B95/aptz + MP2/aptz	2.9	1.8	2.6
MPW1B95/aptz + MP2/ptz	2.9	1.8	2.6
MPW1B95/aptz + MP2/apdz	2.9	1.8	2.6
MPW1B95/aptz + MP2/pdz	2.9	1.8	2.6
MPW1B95/aptz + MC-MP2/pdz/pdz/ptz	2.4	3.3	2.6
MPW1B95/aptz + MC-MP2-rc/pdz/pdz/ptz	2.4	3.4	2.9

^a 方法組合詳細的公式為表 3.2

圖 3.3 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 理論方法下之 FNgH (Ng = Xe、Kr、Ar) 結構(鍵長單位: Å)

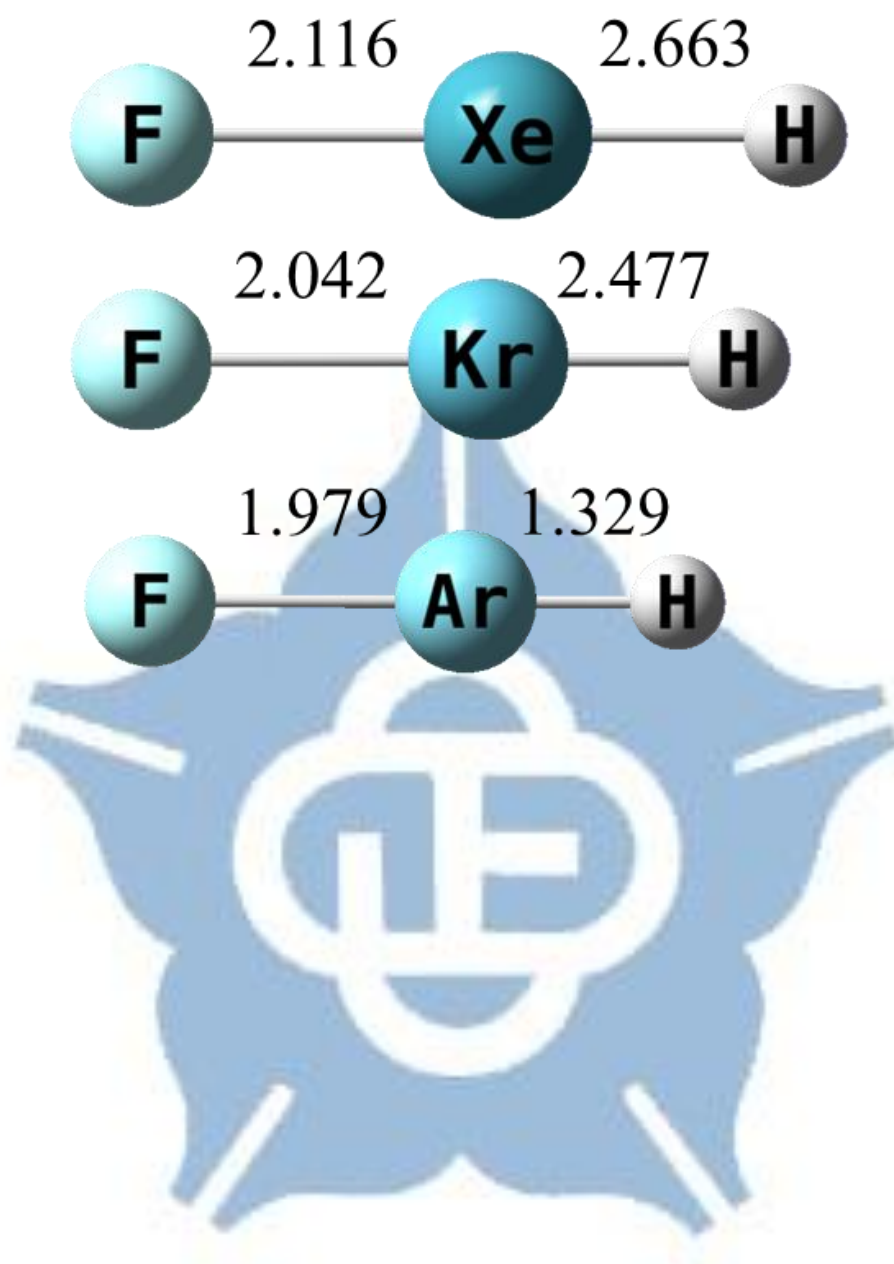


圖 3.4 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 理論方法下之 FNgCCH (Ng = Xe、Kr) 結構(鍵長單位: Å)

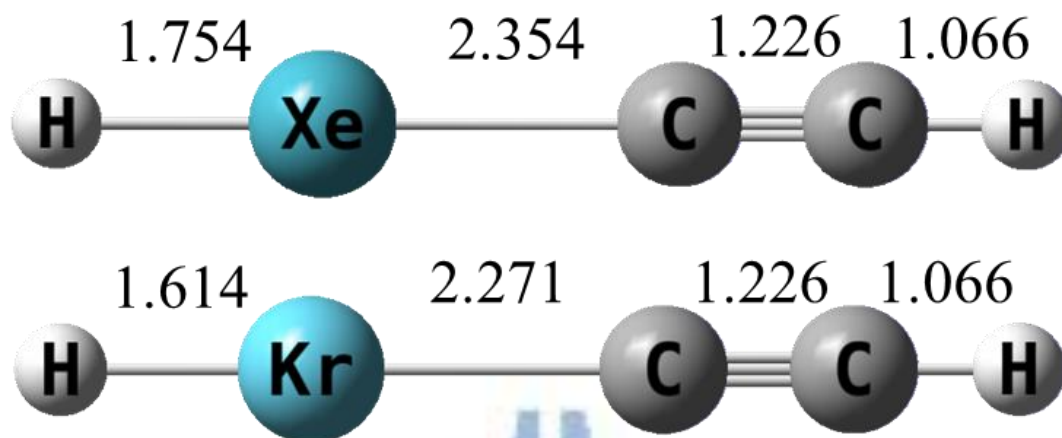


圖 3.5 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 理論方法下之 FNgCCH (Ng = Xe、Kr、Ar) 結構(鍵長單位: Å)

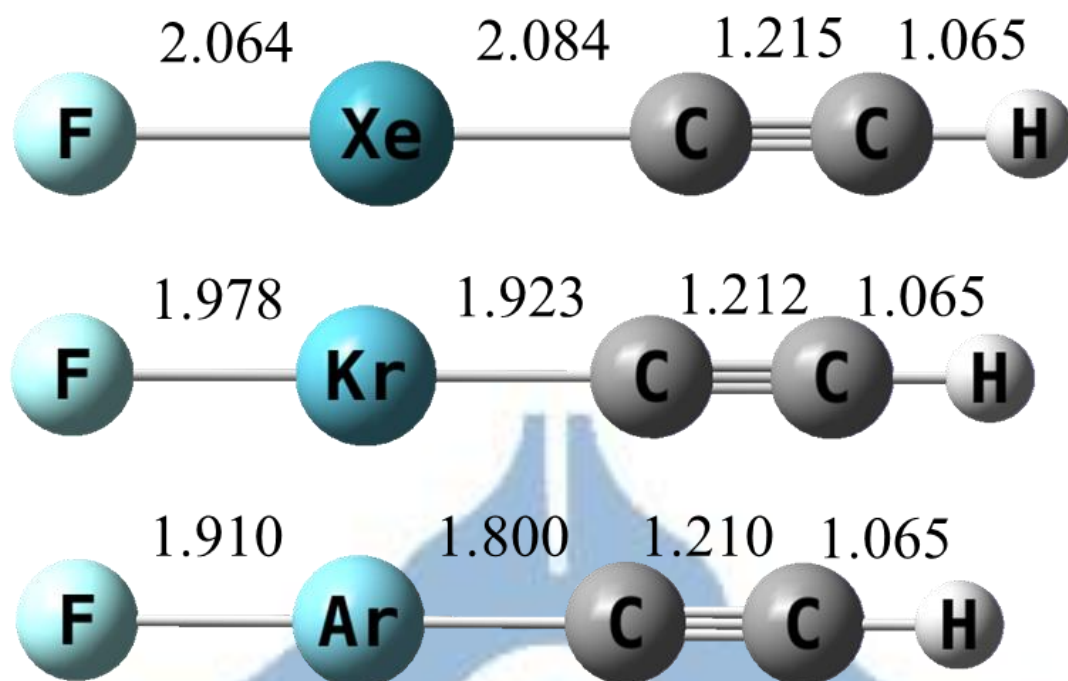


圖 3.6 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 理論方法下之 FNgBO (Ng = Xe、Kr、Ar)結構(鍵長單位: Å)

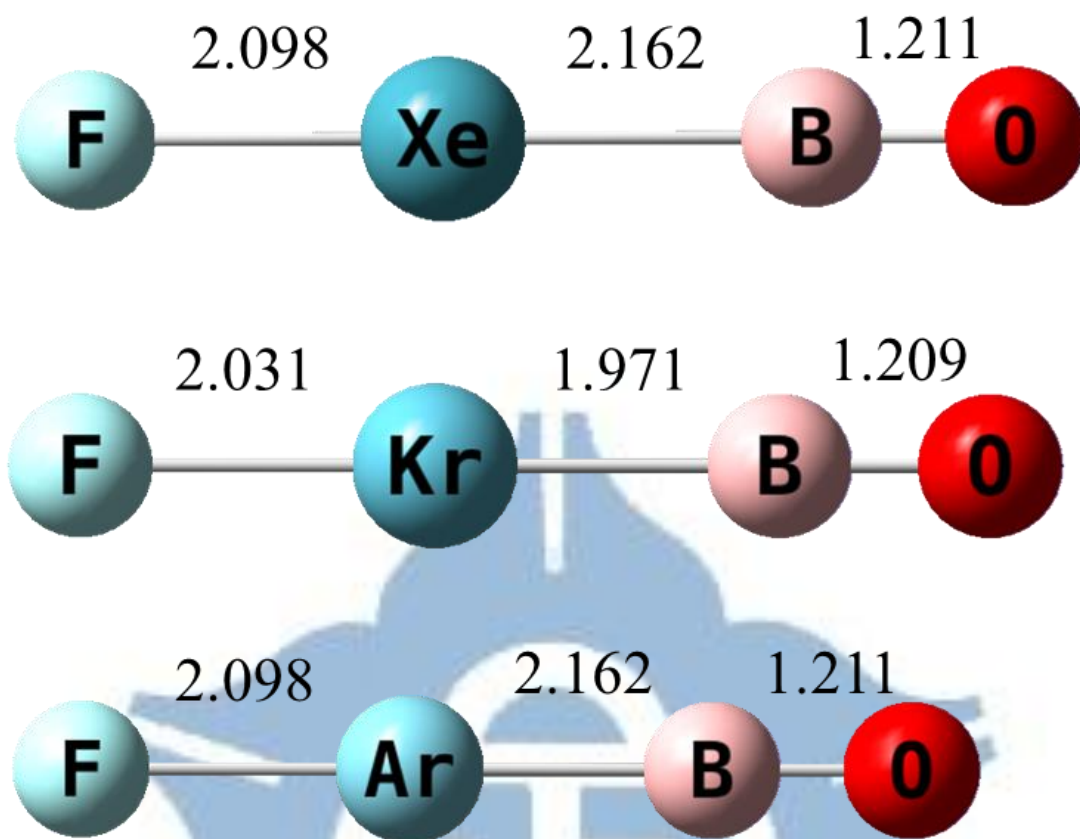


圖 3.7 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 理論方法下之 FNgCN (Ng = Xe、Kr、Ar) 結構(鍵長單位: Å)

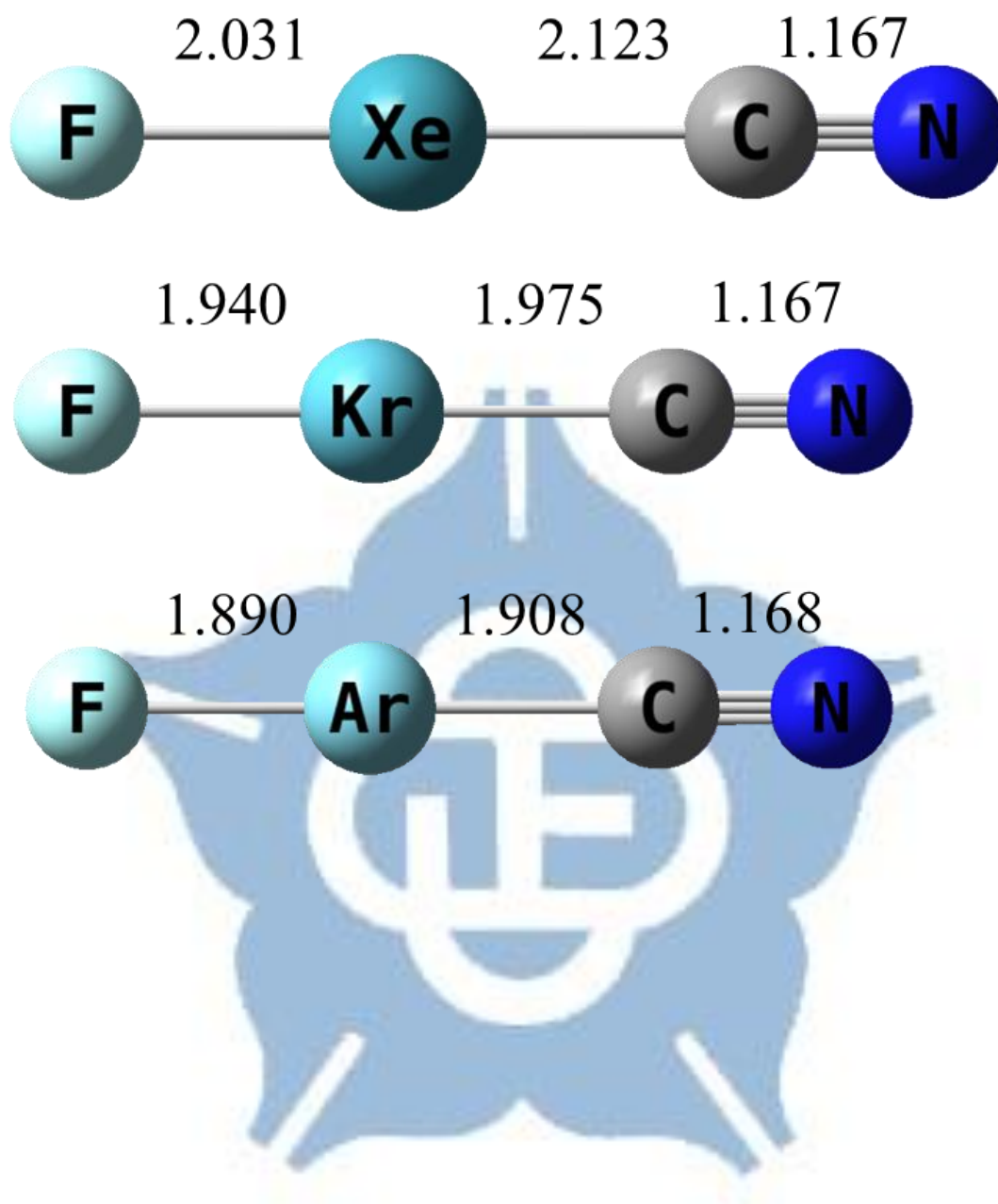


圖 3.8 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 理論方法下之 FNgCH₃ (Ng = Xe、Kr、Ar) 結構(鍵長單位: Å)

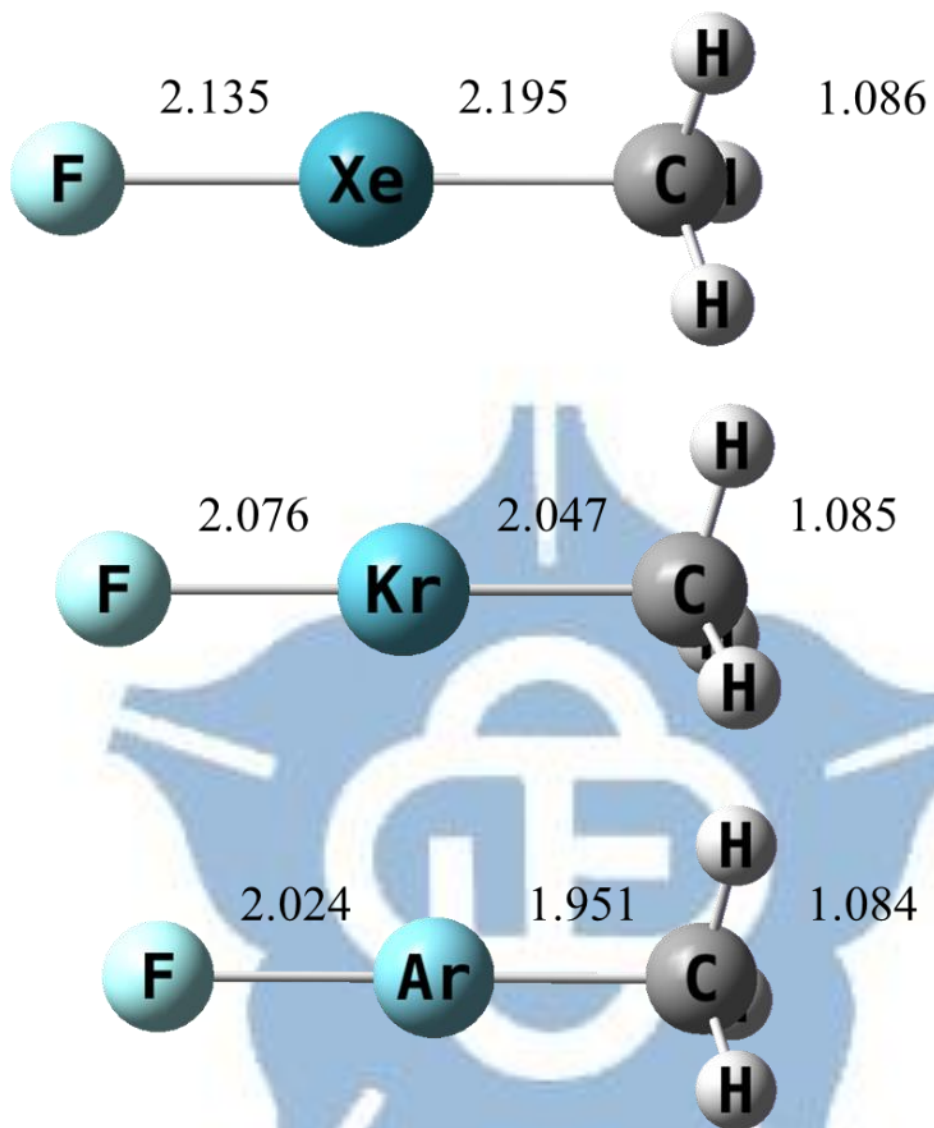


圖 3.9 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 理論方法下之 FNgBNH (Ng = Xe、Kr、Ar) 結構(鍵長單位: Å)

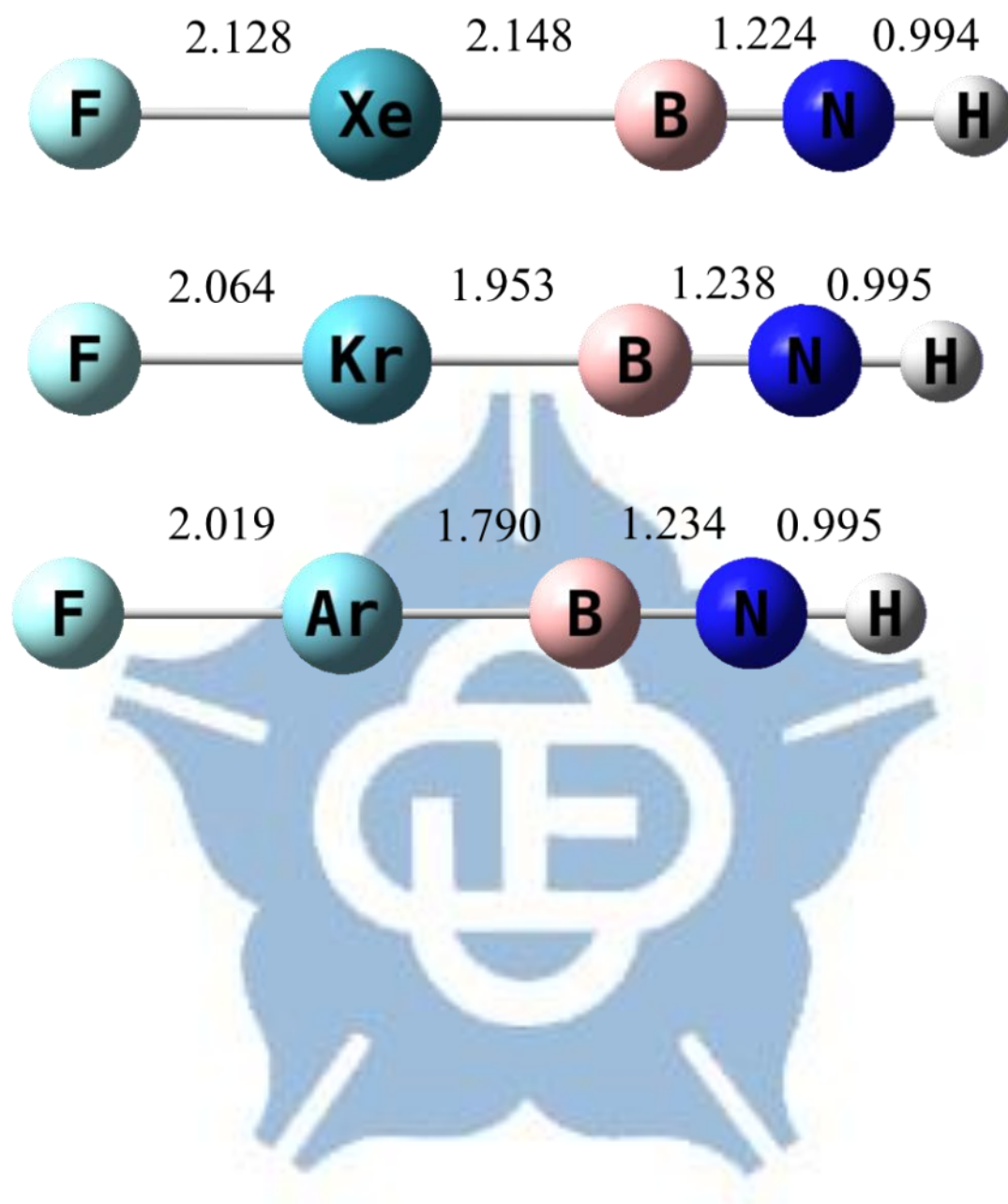


圖 3.10 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 理論方法下之 FN_gNBH (Ng = Xe、Kr) 結構(鍵長單位: Å)

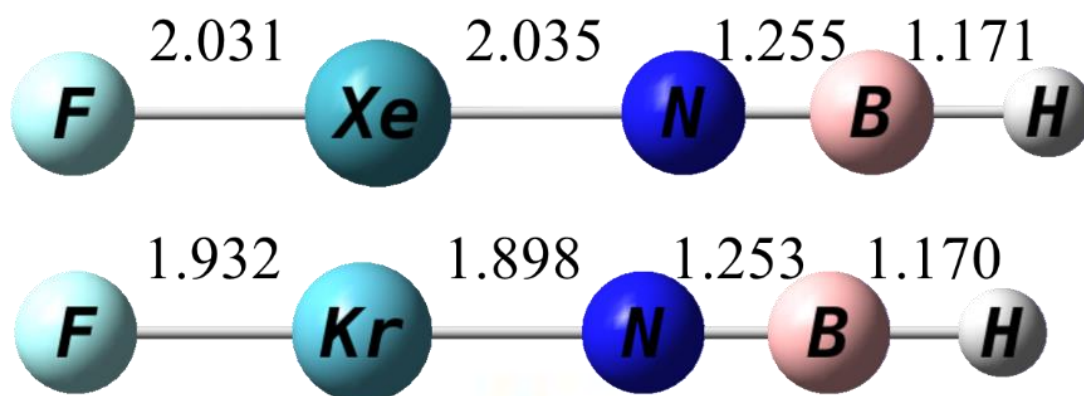


圖 3.11 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 理論方法下之 FNgNBH (Ng = Xe、Kr) 結構(鍵長單位: Å)

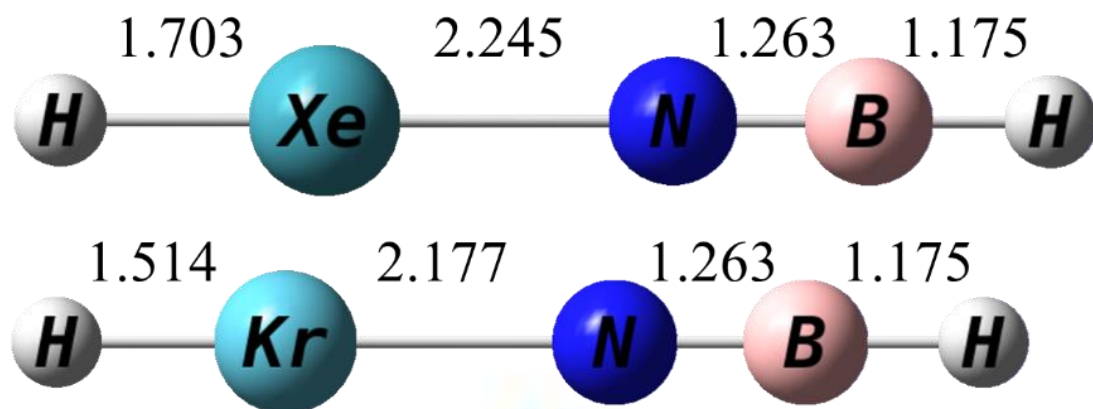


圖 3.12 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 理論方法下之 FNgBeO (Ng = Xe、Kr、Ar、Ne、He)結構(鍵長單位: Å)

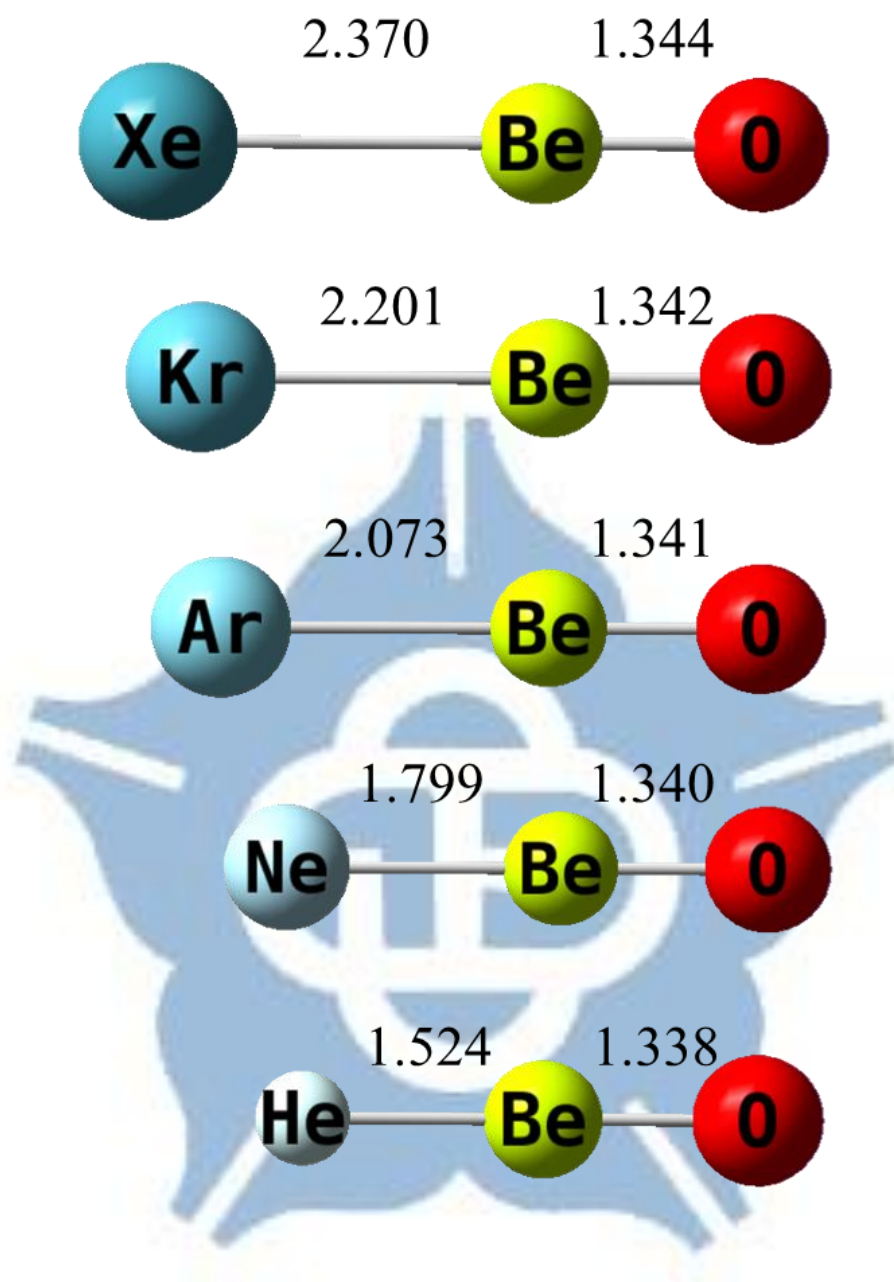


圖 3.13 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 理論方法下之 FNgCC⁻ (Ng = Xe、Kr、Ar、He)結構(鍵長單位: Å)

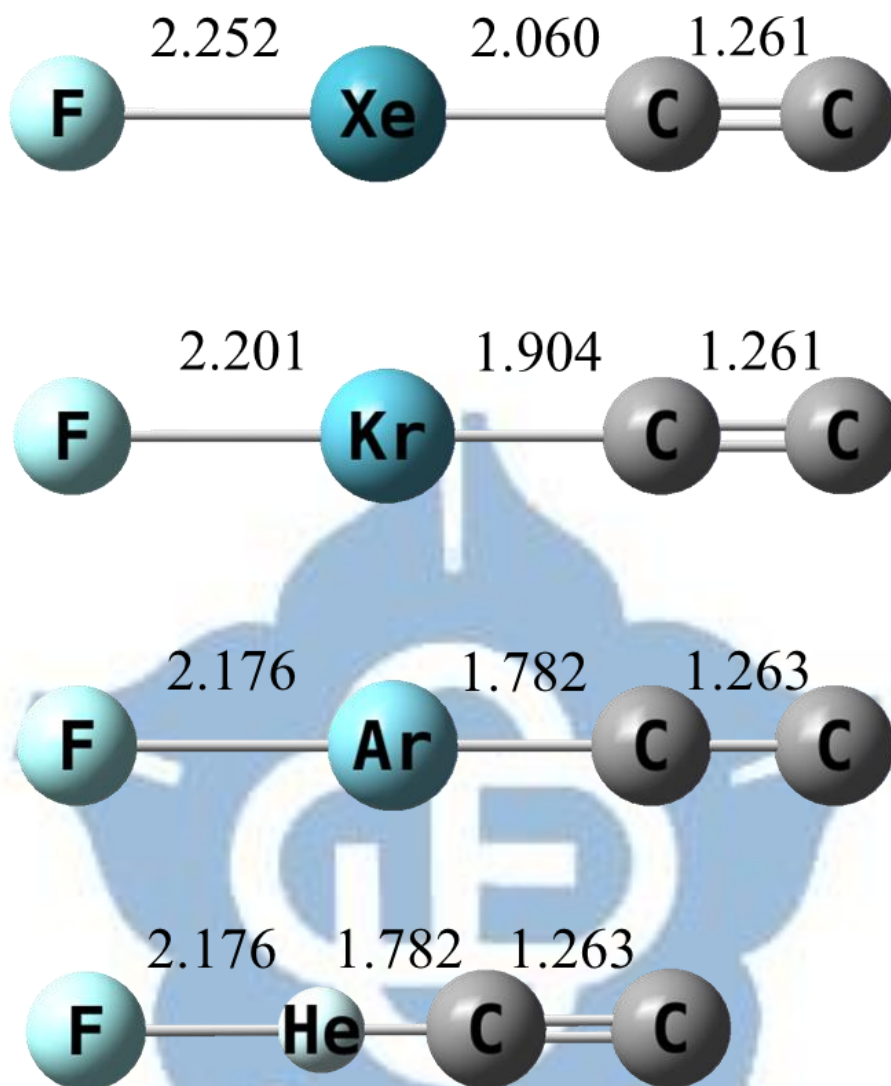


圖 3.14 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 理論方法下之 FNgO⁻ (Ng = Xe、Kr、Ar、He)結構(鍵長單位: Å)

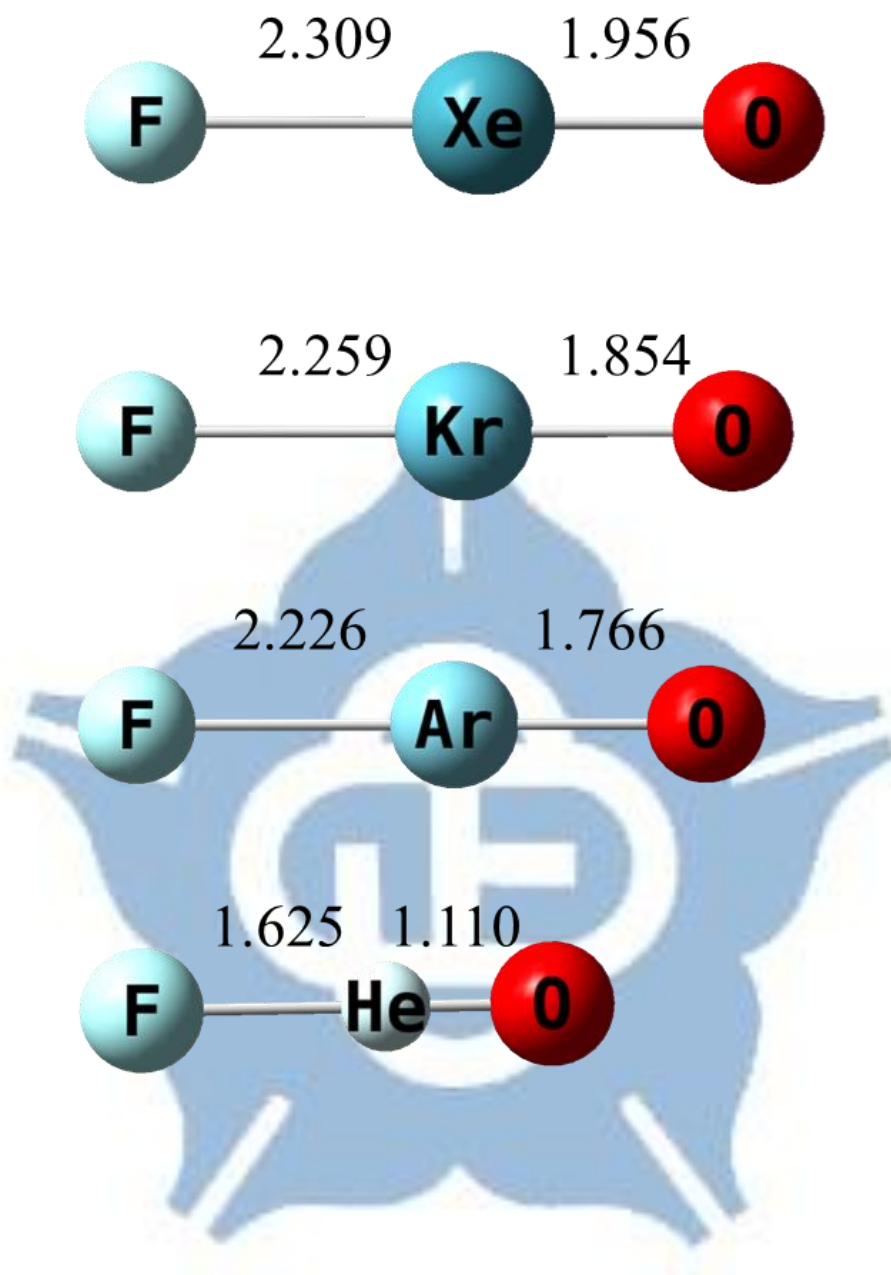
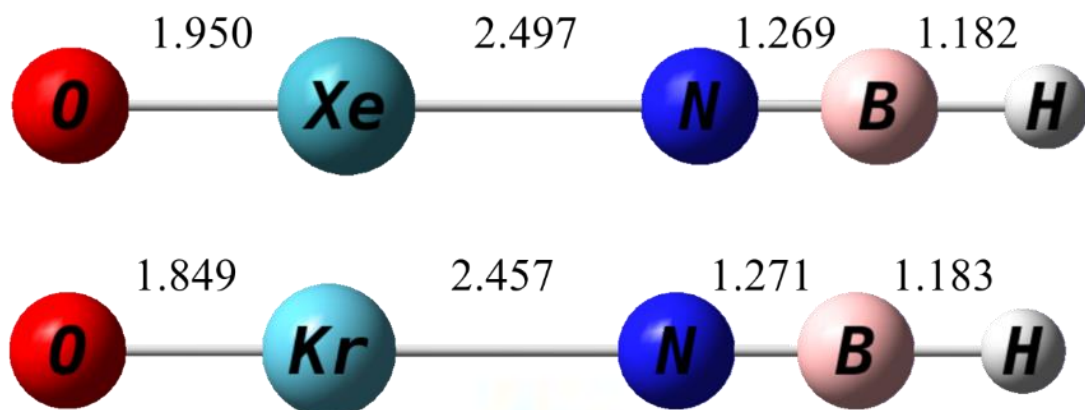


圖 3.15 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 理論方法下之 ONgBNH⁻ (Ng = Xe、Kr) 結構(鍵長單位: Å)



3.7 附錄

表 3.7.1 Gaussian 09 D.01 中一些理論方法的指令

理論方法	指令
MPW1B95/aptz	mpwb95/aptz IOp(3/76=0690003100)
B2GP-PLYP/aptz	b2plyp/aptz IOp(3/125=0360003600,3/76=1000006500,3/77=0350003500, 3/78=0640006400)
DSD-BLYP/aptz	b2plyp/aptz IOp(3/125=0400004600,3/76=0300007000,3/78=0560005600)



表 3.7.2 不同 DFT 方法使用 MC-DFT 方法的方法組合^a 預測 39 種鉍氣化合物的線性分解能量之可調係數

理論方法	pdz/apdz	pdz/ptz	ptz/aptz	apdz/aptz	pdz/ptz/aptz		pdz/apdz/aptz		pdz/ptz/apdz	
	c_1^b	c_1	c_1	c_1	c_1	c_2	c_1	c_2	c_1	c_2
MPW1B95	1.069	1.359	0.736	1.434	1.107	0.680	0.863	1.941	1.273	0.444
MPW1PW91	1.199	1.542	1.050	2.456	1.329	0.413	0.897	2.691	1.438	0.296
B98	0.983	1.249	0.688	1.114	0.986	0.692	0.775	1.831	1.182	0.389
B3LYP	1.042	1.373	0.601	1.842	1.226	0.419	0.739	2.414	1.302	0.300

^a 公式為表 3.2 中的(MC-DFT/B1/B2)、(MC-DFT/B1/B2)

^b c_n : 可調係數

表 3.7.3 不同 DFT 方法添加 MP2 方法能量校正項的方法組合^a 預測 39 種鈍氣化合物的線性分解能量之可調係數

理論方法	MP2 方法能量校正項搭配的基底函數							
	pdz		apdz		ptz		aptz	
	c_1^b	c_2	c_1	c_2	c_1	c_2	c_1	c_2
MPW1B95	0.941	0.083	0.920	0.082	0.888	0.112	0.902	0.088
MPW1PW91	0.942	0.119	0.853	0.170	0.861	0.164	0.818	0.180
B98	0.900	0.118	0.935	0.047	0.748	0.235	0.825	0.142
B3LYP	0.828	0.237	0.745	0.252	0.707	0.297	0.609	0.346
MP2 ^c	0.000	1.300	0.000	1.019	0.000	0.986	0.000	0.907

^a 公式為表 3.2 中的 DFT + MP2

^b c_n : 可調係數

^c 單純 MP2 方法能量校正項



表 3.7.4 不同 DFT 方法添加 MC-MP2、MC-MP2-rc 方法能量校正項的方法組合^a 預測 39 種鈍氣化合物的線性分解能量之可調係數

理論方法	MP2 方法能量校正項 應用 MC-DFT 方法搭 配的基底函數組合	添加 MC-MP2 方法的可調係 數				添加 MC-MP2-rc 方法的 可調係數		
		c_1	c_2	c_3	c_4	c_1	c_2	c_3
MPW1B95	pdz/pdz/apdz	1.086	-0.214	-0.050	-0.158	1.090	-0.049	-0.203
	ptz/ptz/aptz	0.891	-0.194	0.107	0.116	0.914	0.104	-0.111
	apdz/ptz/aptz	0.913	0.033	0.089	-0.027			
	ptz/apdz/aptz	0.858	-0.129	0.104	0.475			
	pdz/pdz/ptz	0.863	0.118	0.121	0.238	0.788	0.170	0.349
	apdz/apdz/aptz	0.779	1.915	-0.038	2.254	0.795	0.005	1.727
MPW1PW91	pdz/pdz/apdz	0.971	-0.121	0.091	0.021	0.864	0.175	0.104
	ptz/ptz/aptz	0.888	-0.170	0.138	0.134	0.886	0.155	-0.098
	apdz/ptz/aptz	0.816	0.192	0.178	0.239			
	ptz/apdz/aptz	0.806	-0.053	0.156	0.768			
	pdz/pdz/ptz	0.821	0.286	0.158	0.358	0.781	0.179	0.414
	apdz/apdz/aptz	0.722	1.873	0.058	2.077	0.718	0.039	2.217
MC-MP2 方法	pdz/pdz/apdz	0.00	0.974	0.994	1.198	0.000	0.918	1.251
	ptz/ptz/aptz	0.00	0.894	0.845	1.550	0.000	0.882	1.145
	apdz/ptz/aptz	0.000	0.523	0.854	1.583			
	ptz/apdz/aptz	0.00	1.022	0.888	1.092			
	pdz/pdz/ptz	0.000	2.191	0.647	1.863	0.000	0.657	1.941
	apdz/apdz/aptz	0.000	4.087	0.478	4.164	0.000	0.643	2.902

^a 公式為表 3.2 中的(DFT + MC-MP2)、(DFT + MC-MP2-rc)

表 3.7.5 不同理論方法方法組合^a預測 109 種主族分子與 39 種鈍氣分子的整體 MUE 之可調係數

方法組合	預測整體 MUE 的可調係數			
	c_1	c_2	c_3	c_4
MPW1B95/ptz/aptz	0.908			
MPW1B95/pdz/apdz/aptz	0.974	0.975		
MPW1B95/pdz/ptz/aptz	1.009	0.886		
MPW1B95/pdz/ptz/apdz	1.318	0.457		
MPW1B95/aptz + MP2/aptz	0.945	0.053		
MPW1B95/aptz + MP2/ptz	0.95	0.04		
MPW1B95/aptz + MP2/apdz	0.992	0.005		
MPW1B95/aptz + MP2/pdz	1.019	-0.029		
MPW1B95/aptz + MC-MP2/pdz/pdz/ptz	0.899	0.310	-0.565	0.309
MPW1B95/aptz + MC-MP2-rc/apdz/apdz/aptz	0.818	0.116	0.530	
MPW1B95/aptz + MC-MP2-rc/pdz/pdz/ptz	0.897	0.055	0.308	

表 3.7.6 不同理論方法方法組合^a預測 109 種主族分子總鍵能 MUE 之可調係數

方法組合	預測主族分子總鍵能 MUE 的可調係數			
	c_1	c_2	c_3	c_4
MPW1B95/ptz/aptz	2.387			
MPW1B95/pdz/apdz/aptz	1.401	0.936		
MPW1B95/pdz/ptz/aptz	1.040	2.443		
MPW1B95/pdz/ptz/apdz	1.646	0.764		
MPW1B95/aptz + MP2/aptz	0.968	0.028		
MPW1B95/aptz + MP2/ptz	0.983	0.014		
MPW1B95/aptz + MP2/apdz	0.992	0.006		
MPW1B95/aptz + MP2/pdz	1.067	-0.089		
MPW1B95/aptz + MC-MP2/pdz/pdz/ptz	0.883	0.523	-0.869	0.453
MPW1B95/aptz + MC-MP2-rc/pdz/pdz/ptz	0.861	0.048	0.544	



表 3.7.7 不同理論方法方法組合^a預測 109 種主族分子與 39 種鈍氣分子的整體加權 MUE 之可調係數

方法組合	鈍氣分子線性分解能量 MUE 之係數	預測整體加權 MUE 的可調係數			
		c ₁	c ₂	c ₃	c ₄
MPW1B95/aptz + MP2/ptz	1	0.950	0.049		
	2	0.940	0.059		
	3	0.909	0.092		
	4	0.907	0.094		
	5	0.905	0.096		
	6	0.905	0.096		
MPW1B95/aptz + MC-MP2/pdz/pdz/ptz	1	0.899	0.310	-0.565	0.309
	3	0.871	0.196	-0.422	0.262
	6	0.871	0.172	-0.388	0.248
	9	0.868	0.124	-0.357	0.236
	12	0.869	0.126	-0.352	0.233
	15	0.865	0.124	-0.353	0.236
MPW1B95/aptz + MC-MP2-rc/apdz/apdz/aptz	1	0.817	0.116	0.536	
	5	0.797	0.129	0.596	
	10	0.795	0.124	0.645	
	15	0.796	0.119	0.673	
	20	0.797	0.117	0.687	
	25	0.798	0.115	0.699	

方法組合	主族分子總鍵能 MUE 之係數	預測整體加權 MUE 的可調係數			
		c_1	c_2	c_3	c_4
MPW1B95/aptz + MC-MP2/pdz/pdz/ptz	1	0.899	0.310	-0.565	0.309
	2	0.905	0.339	-0.700	0.367
	3	0.895	0.363	-0.762	0.401
MPW1B95/aptz + MC-MP2-rc/pdz/pdz/ptz	1	0.897	0.055	0.308	
	2	0.922	0.022	0.315	
	3	0.905	0.031	0.369	

^a 方法組合詳細的公式為表 3.2



表 3.7.8 本研究估計 39 種鈍氣化合物的線性分解標準能量^a與過去 25 種鈍氣化合物的線性分解標準能量^b (in kcal/mol)

XNgY (X + Ng + Y)	本研究預估鈍氣分子的線性分解標準能量					過去 25 種鈍氣化合物的線性分解標準能量				
	He	Ne	Ar	Kr	Xe	He	Ne	Ar	Kr	Xe
NgBeO (Ng + BeO)	5.2	5.5	12.4	14.5	17.8	5.2	5.5	11.7	14.5	19.3
HNgF (H + Ng + F)			10.1	28.5	52.3			9.5	28.5	54.6
HNgCCH (H + Ng + CCH)				9.3	31.5				9.3	34.4
FNgCCH (F + Ng + CCH)			8.3	35.1	67.5			7.9	33.2	70.9
FNgBO (H + Ng + BO)			5.8	26.8	53.8			5.2	26.8	56.9
FNgCN (H + Ng + CN)			-2.2	25.7	59.4			-2.4	25.7	62.4
FNgCH ₃ (H + Ng + CH ₃)			0.7	19.2	43.2			0.3	19.2	46.1
FNgBNH (F + Ng + BNH)			13.1	32.5	57.9			12.6	32.5	61.3
FNgNBH (F + Ng + NBH)				22.3	59.3					
HNgNBH (H + Ng + NBH)				8.7	33.0					
FNgCC ⁻ (F + Ng + CC ⁻)	2.1		22.1	41.6	66.6					
FNgO ⁻ (F + Ng + O ⁻)	17.1		35.5	55.9	83.1					
HBNNgO ⁻ (NBH + Ng + O ⁻)				39.4	66.0					

^a 理論方法搭配基底函數: CCSD(T)/CBS

^b for reference 45

表 3.7.9 本研究不同理論方法預測 39 種鈍氣分子的線性分解能量^a之平均絕對誤差(MUE)^a與過去預測 25 種鈍氣化合物的線性分解能量之 MUE^b (in kcal/mol)

理論方法	本研究預測 39 種鈍氣分子的線性分解能量 MUE				過去預測 25 種鈍氣化合物的線性分解能量 MUE	
	apdz	aptz	pdz	ptz	apdz	aptz
HF	64.8	62.6	71.4	64.1		
MP2	4.9	8.2	18.7	7.3	4.5	7.4
B3LYP	4.1	3.0	11.5	4.0	3.8	3.6
MPW1B95	2.9	1.8	11.5	3.9	2.8	2.5
MPW1PW91	4.2	2.6	12.8	4.9	3.7	2.9
B98	3.3	2.8	10.5	3.4	3.4	3.4
BMK	5.5	2.7	14.4	4.8	4.6	2.3
B3P86	3.4	4.5	8.6	3.5	3.9	4.4
M05-2X	8.6	5.1	17.6	6.9	6.7	4.3
M06-2X	8.7	5.8	17.5	8.0	8.2	5.6
B2GP-PLYP	6.2	2.0	18.7	6.6	4.9	2.2
DSD-BLYP	11.8	6.6	26.2	12.1	3.8	2.0
BLYP	7.1	8.4	7.3	7.4	8.0	8.9
MPWB95	14.7	16.4	9.3	15.7	3.1	14.0
MPWPW91	10.0	11.7	6.5	10.7	9.4	10.3

^a CCSD(T)搭配 aug-cc-pVTZ、aug-cc-pVQZ 的 MUE 分別為 2.0、0.8 kcal/mol

^b for reference 45